

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

Avaliação da Composição Orgânica dos Sedimentos de Fundo da Lagoa da  
Conceição – Ilha de Santa Catarina – SC

Dissertação Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina Como Parte dos  
Requisitos Para Obtenção do Grau de “Mestre em Química Orgânica”.

***Louisiane Faccio Verani Bresciani***

Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira (Orientador)  
Dra. Maria da Graça Nascimento (Co-Orientadora)

Florianópolis  
Santa Catarina – Brasil  
Março - 1998

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Esta Dissertação Foi Julgada e Aprovada em Sua Forma Final Pelo Orientador, Co-Orientadora e Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira  
Orientador

Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento  
Co-Orientadora

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Rivail

Prof. Msc. Érico Porto Filho

Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

## **AGRADEÇO...**

À minha família, principalmente aos meus irmãos Artur Afonso, Alexander e Andersen, e as tias Tere, Adília, Mari, Kátia, Mana e Graça;  
Ao meu orientador Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira;  
À minha co-orientadora Profa. Maria da Graça Nascimento;  
À profa. Maria Marta de Souza Sierra;  
A todos os amigos e colegas do Departamento de Química que de maneira direta ou indireta contribuíram para com este trabalho;  
Em especial aos colegas do laboratório 216;  
Ao Grupo de Busca e Salvamento dos Bombeiros e ao NEMAR;  
Ao Laboratório de Aquicultura;  
Ao Departamento de Botânica e a Profa. Roseli Mosimann;  
Ao Prof. Érico Porto Filho;  
Ao Prof. Fernando M. Lanças;  
A todo pessoal e , em especial ao técnico Marco Antônio Barbirato, do Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química da USP – São Carlos – SP;  
Ao pessoal da Central de Análise;  
À Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq.

Este trabalho é dedicado a duas pessoas:

À minha mãe, Solange, que me deu e mostrou o sentido da vida e  
Ao Jacir, sempre presente fazendo parte do que sou e faço.

## **ÍNDICE GERAL**

### **CAPÍTULO I - Introdução**

I.1 - <i>A Geoquímica de Ambientes Aquáticos</i>	1
I.1.1 - <i>Carbono e Nitrogênio</i>	3
I.1.2 - <i>Origem da Matéria Orgânica</i>	7
I.1.3 – <i>Diagêne</i>	10
I.1.4 – <i>Algas</i>	11
I.1.5 - <i>Análise dos Compostos Orgânicos</i>	12
I.2 – <i>Biomarcadores</i>	12
I.2.1 - <i>Razão de Carbono e Nitrogênio (C/N) na Matéria Orgânica</i>	13
I.2.2 - <i>Razão do Material Terrestre e Aquático (RTA)</i>	14
I.2.3 - <i>Índice de Preferência de Carbono (IPC)</i>	15
I.3 - <i>Objetivos</i>	17
I.4 – <i>Apresentação do Ambiente em Estudo</i>	18
I.4.1- <i>A Lagoa da Conceição</i>	18
I.4.2 - <i>Formação da Lagoa da Conceição</i>	20
I.4.3 - <i>Depósitos Lagunares</i>	20
I.5 – <i>Justificativa</i>	22

## **CAPÍTULO II- Parte Experimental**

II.1- <i>Materiais</i>	24
II.1.a - <i>Reagentes e Solventes</i>	24
II.2 - <i>Equipamentos</i>	25
II.3 - <i>Limpeza do Material de Laboratório</i>	26
II.4 - <i>Amostragem e Preparação dos Sedimentos</i>	27
II.5 - <i>Cultura das Algas</i>	30
II.6 - <i>Procedimentos Analíticos</i>	31
II.6.a - <i>Determinação do Teor de Água no Sedimento</i>	31
II.6.b - <i>Extração dos Lipídios Livres* dos Sedimentos de Superfície e dos Testemunhos</i>	31
II.6.c - <i>Esterificação dos Ácidos Carboxílicos</i>	32
II.6.d - <i>Silanização das Amostras</i>	33
II.6.e – <i>Recuperação dos Compostos</i>	35
II.7 - <i>Análise de CHN</i>	37
II.8 - <i>Classificação Textural do Sedimento</i>	38

## **CAPÍTULO III - Teor de Carbono Orgânico (%C) e Nitrogênio (%N), Umidade**

III.1 - <i>Resultados</i>	39
III.2- <i>Discussão</i>	49
III.2.a – <i>Classificação Textural do Sedimento</i>	49
III.2.b – <i>Carbono Orgânico (%C)</i>	51
III.2.c – <i>Nitrogênio (%N)</i>	52
III.2.d – <i>Razão C/N</i>	53

## **CAPÍTULO IV - Análise e Identificação dos Compostos Orgânicos.**

IV.1 - *Resultados* 57

1 - *Sedimentos* 57

2 - *Algas* 88

IV.2 - *Discussão* 92

1 - Sedimentos 92

2 - Algas 97

**CAPÍTULO V- Conclusões** 99

**Referências Utilizadas** 101

**ANEXOS** 110

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1-</b> Caminhos para a redução e oxidação do Fitol para pristano e fitano. Diagenese iniciada na ausência (a) e na presença de O <sub>2</sub> (b).	3
<b>FIGURA 2 –</b> Ciclo do Carbono Orgânico.	6
<b>FIGURA 3-</b> Diferentes origens para a matéria orgânica de sedimentos e o procedimento usualmente empregado para a obtenção das frações ricas em lipídios.	9
<b>FIGURA 4-</b> Mapa batimétrico da Lagoa da Conceição.	19
<b>FIGURA 5-</b> Mapa da Lagoa da Conceição no qual está demonstrado os pontos onde foram feitas as coletas das amostras de superfície e os testemunhos (Porto Filho, 1993).	29
<b>FIGURA 6-</b> Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. <u>Primeira etapa.</u>	35
<b>FIGURA 7-</b> Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. <u>Segunda etapa.</u>	36
<b>FIGURA 8-</b> Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. <u>Terceira etapa.</u>	36
<b>FIGURA 9-</b> Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. <u>Quarta etapa.</u>	37
<b>FIGURA 10-</b> Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc1.	40



- FIGURA 11-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc2. 41
- FIGURA 12-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc3. 42
- FIGURA 13-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc4. 43
- FIGURA 14-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc5. 44
- FIGURA 15-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc6. 45
- FIGURA 16-** Cromatograma da amostra Lc2-5 (testemunho Lc2 com profundidade de 5 cm) com os picos dos compostos mostrados e identificados na TABELA 6. 58
- FIGURA 17-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 60
- FIGURA 18-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 61
- FIGURA 19-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e os hidrocarbonetos  $C_{29}$  e  $C_{31}$  ( $\mu\text{g/g}$

de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 62

**FIGURA 20-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc1. 63

**FIGURA 21-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 64

**FIGURA 22-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 65

**FIGURA 23-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 66

**FIGURA 24-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc2. 67

**FIGURA 25-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 68

**FIGURA 26-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 69

**FIGURA 27-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 70

**FIGURA 28-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc3. 71

**FIGURA 28-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc3. 72

**FIGURA 30-** Perfil do testemunho Lc4 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 73

**FIGURA 31-** Perfil do testemunho Lc4 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 74

**FIGURA 32-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc4 75

**FIGURA 33-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 76

**FIGURA 34-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$ ,  $A_{22}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 77

**FIGURA 35-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 78

- FIGURA 36-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc5. 79
- FIGURA 37-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 80
- FIGURA 38-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 81
- FIGURA 39-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm). 82
- FIGURA 40-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc6. 83
- FIGURA 41 -** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 5cm 85
- FIGURA 42 -** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 10cm 86
- FIGURA 43-** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 15cm. 86
- FIGURA 44-** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 20cm. 87
- FIGURA 45 -** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 25cm. 88

**FIGURA 46-** Cromatograma do extrato de algas com os picos dos compostos mostrados na TABELA 9. 88

**FIGURA 47-** Histograma da porcentagem relativa de alguns ácidos encontrados nas algas e nos sedimentos. 91

## **ÍNDICE DE TABELAS**

<b>TABELA 1</b> –Escala Geológica do Tempo.	5
<b>TABELA 2</b> - Códigos utilizados para nominar as amostras com a profundidade em cada testemunho.	28
<b>TABELA 3</b> - Valores da porcentagem de água para o testemunho Lc4 em todas as profundidades	46
<b>TABELA 4</b> - Composição granulométrica em porcentagem dos sedimentos classificados como finos (<0,062 mm) provenientes do fundo da Lagoa da Conceição.	47
<b>TABELA 5</b> – Valores em porcentagem de areia, silte e argila sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição.	48
<b>TABELA 6</b> - Compostos identificados nos sedimentos de superfície. Picos com base no testemunho Lc2.	59
<b>TABELA 7</b> - Somatório das Concentrações dos Ácidos Aquáticos (Aa) e dos Ácidos Terrestres (At) em µg/g para três intervalos de profundidades.	84
<b>TABELA 8</b> - Compostos presentes nas algas (diatomáceas)	89
<b>TABELA 9</b> - Valores de Carbono orgânico (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) em porcentagem da análise feita das algas cultivadas.	89
<b>TABELA 10</b> - Porcentagens relativas de alguns ácidos encontrados em algas e em sedimentos de superfície.	90

## Abreviações

**-CHN** - Análise de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio.

**-%C** - Porcentagem de carbono orgânico.

**-%N** - Porcentagem de nitrogênio.

**-C/N** - Razão do carbono pelo nitrogênio.

**-Ax** - Onde “A” significa ácidos carboxílicos e “x” o número de carbonos pertencentes a cadeia.

**-Cx** - Onde “C” significa hidrocarboneto e “x” o número de carbonos pertencentes a cadeia.

**-RTA** - Razão dos compostos de origem terrestre pelos compostos de origem aquática.  $RTA_{HC}$  razão calculada para hidrocarbonetos e  $RTA_{AG}$  razão calculada para ácidos graxos.

**-IPC** - Índice de preferência de carbonos.

**-CG** - Cromatografia gasosa.

**-CG-EM** - Cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.

**-DCM** - Dicloro-metano (solvente clorado).

**-P.A.** - Solvente com nível de pureza “para análise”.

**-ppt** - Partes por trilhão.

**-v/v** - volume por volume.

**-ca.** - cerca.

**-AA** - Ácidos de origem aquática.

**-AT** - Ácidos de origem terrestre.

**-TIC** - Corrente de íons totais ( Total Ion Current).

## Glossário

**-Maturação** - A evolução da matéria orgânica sedimentar com o aumento da temperatura e da sedimentação é geralmente denominado de maturação.

**-Litificação** - Se refere a todos os processos que ocorrem onde a porosidade é reduzida, como em arenito que é cimentado, e são comparados aos calcários os quais recristalizam.

**-Ambiente óxido** - Condição ambiental relacionada com oxigênio livre disponível para reações de oxidação.

**-Ambiente anóxico** - Condições onde não existe oxigênio disponível e estas condições são descritas como redutoras.

**- Diagênese** - Em geoquímica orgânica, o termo diagênese é aplicado para os processos que afetam os produtos da produção primária e que são os compostos a serem depositados durante os primeiros estágios de sedimentação sob condições de relativa baixa temperatura e pressão.

**-Aporte antropogênico** - Todo o material que entra no meio ambiente natural por ação do homem.

**-Eutrofização** - A atividade humana pode afetar indiretamente o ciclo do carbono aumentando o suprimento de nutrientes minerais ao ambiente aquático. Uma grande quantidade de suprimentos leva a um alto nível na produtividade primária do fitoplâncton .

**-Material biogênico** – Material que é produto da atividade biológica.



**-Aportes alóctonos** - Matéria orgânica geralmente derivada de plantas superiores, usualmente transportado pela chuva de áreas adjacentes.

**-Aportes autóctonos** - Aporte de material remanescente de fitoplâncton e de organismos que se alimentam direta ou indiretamente de fitoplâncton (zooplâncton e bactérias) e que vivem na coluna d'água e na camada superficial do sedimento.

**-Biomarcadores** - designa uma molécula sintetizada por uma planta ou animal: a molécula pode estar inalterada ou ter sofrido somente pequenas mudanças, com preservação do esqueleto carbônico. Através destas moléculas pode-se predizer a origem do material orgânico.

**-Facies** - Unidades sedimentares que representam o tipo de sedimento predominante.

## **Resumo**

Ambientes como estuários e lagunas costeiras são importantes fontes de suprimento de nutrientes para o oceano e fazem parte do ecossistema marinho. Diversos processos químicos ocorrem nestes ambientes e através deles pode-se prever os resultados de eventos sobre eles introduzidos e também obter-se informações sobre o seu passado. A fração geolipídica da matéria orgânica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição é uma combinação do material de origem terrestre, aquática e diageneticamente alterado. Para a análise dos compostos orgânicos presentes na fração geolipídica, foram coletados seis testemunhos, de aproximadamente 60 cm cada, em diferentes partes da Lagoa. A matéria orgânica do sedimento foi extraída com uma mistura de solventes orgânicos (dicloro metano/metanol) e as técnicas utilizadas para análise foram a cromatografia gasosa, espectrometria de massas e CHN. Foram identificados e quantificados vários ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Os resultados mostram que está ocorrendo uma rápida degradação dos compostos orgânicos levando a uma predominância dos compostos de cadeia longa e saturados. Com a análise dos dados pode-se dizer que a Lagoa está em anoxia e o aporte de matéria orgânica é predominantemente de origem autóctone.

## **Abstract**

Environments as estuaries and coastal lagoons are important sources of nutrients for the ocean, and they are part of the marine ecosystem, as well. Through several chemical processes which happen in those kinds of environment, the results of events introduced on them can be foreseen. In addition, they can provide information about past processes. The organic matter geolipidic fraction of the Conceição Lagoon bottom sediments is a combination of terrestrial, aquatic and/or diagenetically changed matter. In order to analyse the organic compounds present in the geolipidic fraction, six cores, with nearly 60 cm depth each, were taken from distinct parts of the lake. The sediment was extracted with a mixture of organic solvents (dichloro methane/methanol). The techniques used for analysis were gas chromatography, mass spectrometry and CHN. Several carboxylic acids and hydrocarbons were identified and quantified. The results show that there has been a fast degradation of the organic compounds showing a predominant composition of long-saturated-chain-molecules. The analysis of the data, suggest that the lake is anoxic, and the contribution of organic matter is predominantly of autochthonous origin.

## **CAPÍTULO I - Introdução**

### ***I.1 - A Geoquímica de Ambientes Aquáticos***

Nas últimas décadas, o estudo do ambiente aquático passou a ser considerado fundamental devido ao aumento das atividades humanas, de um lado poluindo os rios e lagos e, de outro, necessitando de água não poluída para o consumo (Assunção **et al.**, 1981).

Ambientes como estuários e lagunas costeiras, por exemplo, são importantes fontes de suprimento de nutrientes para o oceano e fazem parte do ecossistema marinho. Desse modo, torna-se imperativo o conhecimento do ambiente, bem como a sua preservação. Como os ecossistemas são bastante complexos, intervindo parâmetros físicos, biogeoquímicos e climáticos, os estudos sobre os ambientes costeiros devem considerar estes fatores, para que se possa desenvolver um modelo que descreva o ambiente aquático e permita prever os resultados de eventos sobre ele introduzidos.

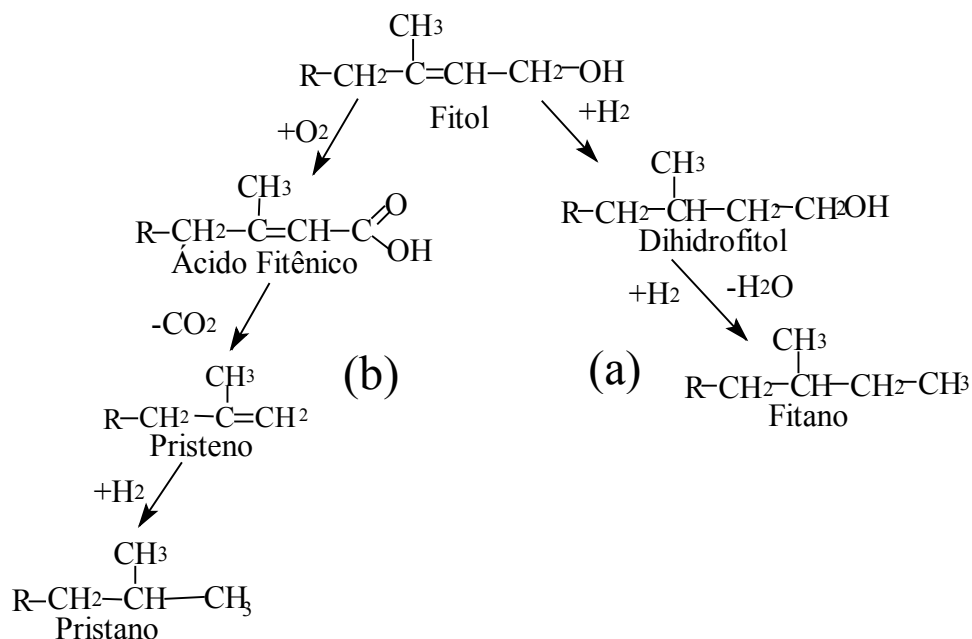
A área que mais se ocupa em estudar os processos químicos que ocorrem em ambiente sedimentar é a “geoquímica”.

A geoquímica orgânica refere-se ao estudo dos compostos orgânicos encontrados na geosfera. Estes compostos são essencialmente de origem biológica, podendo ser incorporados aos sedimentos. O tempo de residência destes compostos na coluna sedimentar é longo quando comparado ao tempo de vida de organismos, mas pode ser curto quando comparado à duração de ciclos geológicos: 1 metro de sedimento pode representar de 500 a 10000 anos. Também, após a deposição, os geolipídios podem ter sua estrutura modificada e retornar à superfície terrestre voltando a participar de reações biossintéticas. Estes ciclos envolvem várias transformações bioquímicas e geoquímicas sendo que o potencial redox e a acidez do meio, que são fundamentais na preservação da matéria

orgânica. Durante a conseqüente maturação, acompanhado pela litificação, a temperatura e pressão sobre o sedimento são os maiores controladores da composição lipídica. De acordo com a forma com que a matéria orgânica se apresenta no sedimento já sugere como o ambiente óxido ou anóxico do sedimento e da coluna d'água afetam a quantidade e natureza da matéria orgânica depositada e até a composição dos geolipídios ultimamente preservados (Didyk **et al.**, 1978).

Os compostos presentes em sedimentos de lagos sofrem um grande número de processos biogeoquímicos, principalmente devido a animais bênticos e micróbios que dependem deste material para sua nutrição. Os compostos orgânicos sintetizados por estes organismos não são muito estáveis. Expostos ao oxigênio, mesmo os mais resistentes se decompõem num período curto de tempo, em termos geológicos. Por outro lado, na ausência de oxigênio, em águas estagnadas ou por enterramento sob sedimentos em acumulação, os compostos orgânicos não se decompõem completamente, mantendo-se sob formas mais estáveis.

A concentração de oxigênio dissolvido na água de sedimentos porosos é controlada pela disponibilidade de compostos orgânicos oxidáveis abaixo da interface sedimento/água. Contudo, reações redox, na qual espécies inorgânicas oxidadas se reduzem pela interação com a matéria orgânica, são comuns nos sedimentos. A matéria orgânica é, conseqüentemente, um componente dinâmico dos sedimentos. Um exemplo clássico de mudança na estrutura molecular conforme as condições de deposição (oxigenado ou não-oxigenado) é o caso do fitol (**FIGURA 1**).



**Figura 1-** Caminhos para a redução e oxidação do Fitol para pristano e fitano. Diagenese iniciada na ausência (a) e na presença de  $\text{O}_2$  (b).

### 1.1.1 - Carbono e Nitrogênio

A química dos compostos orgânicos é baseada no carbono, que é o décimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre. A ocorrência de carbono é somente cerca de 0,08% na litosfera, hidrosfera e atmosfera combinados. Contudo, é o elemento mais importante na formação de compostos que sustentam a vida (Killops & Killops, 1993).

O carbono é um caso único entre os elementos pelo número e complexidade de seus compostos. De todos os compostos conhecidos, aqueles que contêm carbono são, pelo menos, dez vezes mais numerosos do que os compostos de todos os outros elementos combinados. Estima-se que aproximadamente  $7,76 \times 10^{10}$  toneladas de carbono orgânico são assimilados pela natureza todos os anos (Rashid, 1985). Essa assimilação de carbono orgânico é um dos mais antigos

fenômenos bioquímicos, tendo início imediatamente após o aparecimento de vida na Terra. Inicialmente a vida era muito simples, muito menos intensa do que é nos dias de hoje, e provavelmente confinada aos oceanos onde teve sua origem. Naturalmente, a velocidade de assimilação do carbono durante a história inicial da vida foi várias ordens de grandeza inferior ao que se observa hoje. Contudo, com a evolução das plantas terrestres na era Paleozóica (**Tabela 1**) e seu ponto culminante de desenvolvimento no Período Carbonífero, a assimilação de carbono foi acelerada e a acumulação de matéria orgânica tornou-se primordial e contínua até hoje. A produção de matéria orgânica provavelmente nunca foi uniforme através dos tempos geológicos.

Como exemplo, mais recentemente, em períodos interglaciais e em condições ideais, existe uma maior chance de crescimento de organismos e por isso a produtividade primária é alta (Rashid, 1985). Isto não ocorreu durante as glaciações, onde as condições climáticas adversas afetaram a produção de matéria orgânica. A terra tem passado por várias experiências de maiores ou menores mudanças climáticas resultando numa errática produção de matéria orgânica.

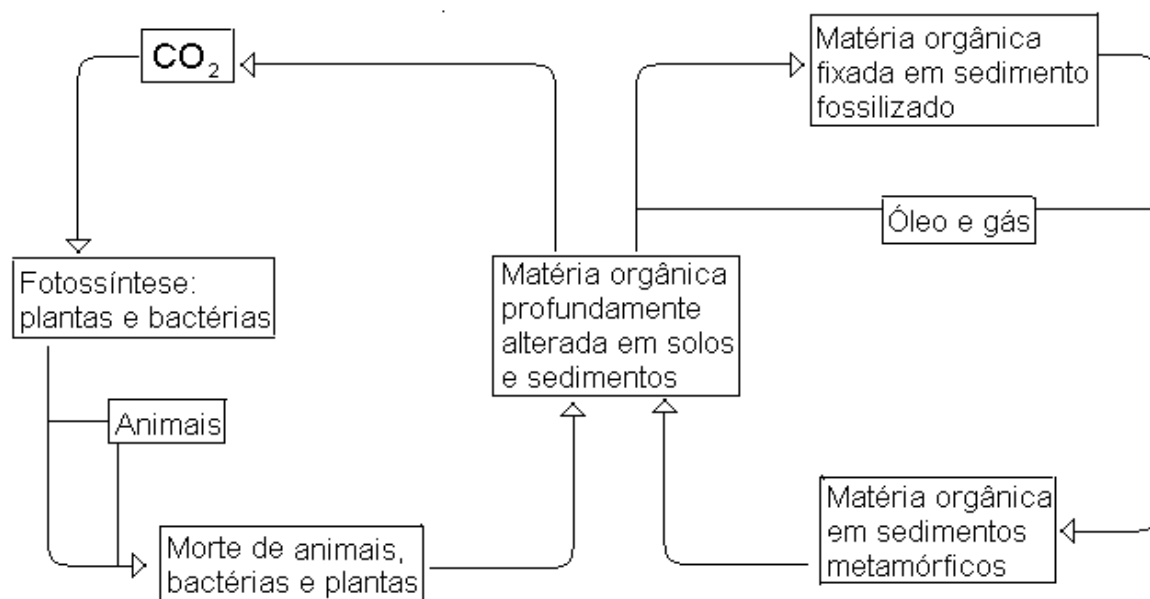
Devido a fatores climáticos existe ainda muitos aspectos a serem estudados sobre a recente história da vida e os maiores eventos geológicos. De acordo com algumas aproximações, a quantidade de carbono orgânico produzido é estimado ser em torno de  $5 \times 10^{24}$  a  $5 \times 10^{25}$ g/ano (Rashid, 1985). Sendo a matéria orgânica o menor componente dos solos, sedimentos e coluna d'água, a extensão na qual influencia os vários processos geoquímicos destes sistemas naturais é desproporcional ao seu verdadeiro peso, já que é consumido por estes processos e convertidos em dióxido de carbono: somente uma fração é preservada na forma de fósseis geoquímicos (**FIGURA 2**).

Outro elemento que é bastante estudado no meio ambiente é o nitrogênio. As atividades humanas têm aumentado grandemente o fluxo global de nitrogênio. Como este elemento é muito utilizado na agricultura, ele é arrastado pelas chuvas, rios e efluentes domésticos para os estuários e oceanos.

**Tabela 1** - Escala Geológica do Tempo (Leinz & Amaral, 1989).

Eras	Períodos	Épocas	Tempo (anos)	Características
Cenozóica	Quaternário	Holoceno	11.000	Homem. Glaciação hemisfério norte.
		Pleistoceno	1.500.000	
	Terciário	Plioceno	12.000.000	Mamíferos e fanerógama.
		Mioceno	23.000.000	
		Oligoceno	35.000.000	
		Eoceno Paleoceno	55.000.000 70.000.000	
Mesozóica	Cretáceo Jurássico Triássico		135.000.000 190.000.000 230.000.000	Répteis gigantes e coníferas.
Paleozóica	Permiano Carbonífero		280.000.000 350.000.000	Anfíbios e criptógamas
	Devoniano		400.000.000	Peixes, vegetação nos contin.
	Siluriano Ordoviciano cambriano		440.000.000 500.000.000 570.000.000	Invertebrado vida aquática
Pré-cambriano superior (Proterozóica)	Algonquiano			Restos raros de bactérias, fungos, algas, esponjas, crustáceos, celenterado.
Pré-cambriano Médio			+ de 2 bilhões	Evidências fossilíferas raras, bactérias, fungos(?)
Pré-cambriano inferior (Arqueozóica)	Arqueano (Início da Terra)		± 4,5 bilhões	





### Ciclo do Carbono Orgânico

**Figura 2-** Ciclo do Carbono Orgânico

O nitrogênio orgânico é primeiramente o produto da biodegradação da morte de plantas e animais. É eventualmente hidrolizado para  $\text{NH}_4^+$ , o qual pode ser oxidado a  $\text{NO}_3^-$  pela ação de bactérias no meio ambiente. Em alguns locais, o fluxo antropogênico excede o aporte natural e tem provocado a eutroficação de muitos estuários.

Outro elemento que deve ser levado em conta em um estudo de geoquímica orgânica, é o enxofre. O ciclo do enxofre em sedimentos é dirigido pelos processos redutores e oxidativos de bactérias. A redução pode iniciar com poucos centímetros de sedimentação onde todo o oxigênio já foi praticamente consumido devido à existência de microrganismos aeróbios (Jorgensen, 1990). Globalmente, Lein (1984) sugere que 14% do carbono orgânico sedimentar pode ser oxidado através de respiração anaeróbia, especialmente redução de sulfato para sulfeto.

### I.1.2 - *Origem da Matéria Orgânica*

O grau de preservação da matéria orgânica está relacionado com a velocidade de deposição e com as condições do meio. A decomposição do material é menos eficiente em condições anóxicas e quanto maior for a velocidade de deposição (Killops & Killops, 1993).

A complexidade da composição lipídica em sedimentos aquáticos contemporâneos reflete a diversidade do aporte de material biogênico e a variedade de modificações químicas e microbiológicas que os lipídios sofrem no ambiente sedimentar (Brooks *et al.*, 1976). A produção de matéria orgânica na interface sedimento/água apresenta distinta composição bioquímica. Trocas na estrutura da comunidade desta bióta provoca variações na quantidade e tipo de matéria orgânica depositada em diferentes tempos da história de um lago. Durante o processo de deposição no fundo de um lago, a matéria orgânica está sujeita a ataques microbianos, como resultado disso a composição original pode ser alterada. O grau de alteração nos dá mais informações sobre o ambiente lagunar no passado, particularmente a mistura que houve na coluna d'água durante a deposição do sedimento (Meyers & Ishiwatari, 1993).

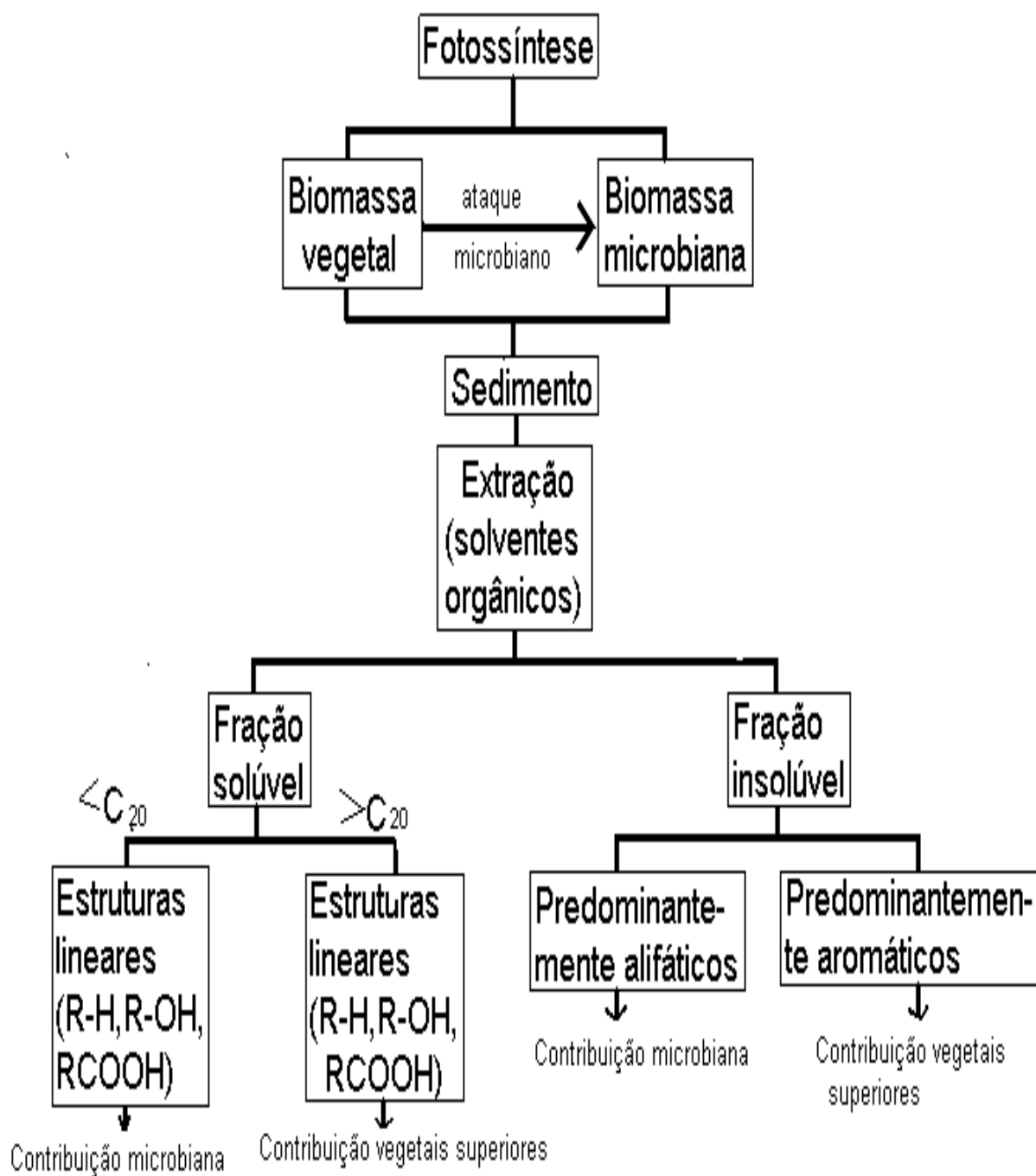
Os detritos particulados de plantas que vivem na água e na terra próximo ao ambiente aquático compreendem a produção primária de matéria orgânica encontrada nos sedimentos. Estas plantas podem ser divididas em dois grupos geoquimicamente significantes com base na sua composição bioquímica:

- a) plantas não vasculares, sem tecidos lenhoso e celulose, como as algas, por exemplo;
- b) plantas vasculares que tem tecidos, como gramíneas, arbustos e árvores. Este tipo de vegetação existe na terra e em partes alagadas como vegetação emergente. A contribuição relativa destes dois grupos de plantas é influenciada fortemente pela morfologia e topografia da região.

Outra contribuição para o aporte de matéria orgânica em lagos e oceanos é o vento, sendo que esta matéria não vem somente das imediações do ambiente aquático. Um estudo feito para determinar a origem da matéria orgânica do Lago

Michigan, USA, constatou que 90% do carbono orgânico da água do lago era originário da produção de algas, 5% arrastado pelos rios e 5% carregado pelos ventos e aporte direto ( Meyers **et al.**, 1993).

A matéria orgânica pode ser também do tipo considerado insolúvel. Nos sedimentos, é chamado de querogênio e apresenta características distintas: estruturas aromáticas (ligninas) que estão associadas, fundamentalmente, à contribuição terrestre (plantas superiores), enquanto microorganismos contêm predominantemente biopolímeros de natureza alifática. A contribuição de animais para a composição de sedimentos é, em geral, desprezível, exceção feita a ambientes próximos a grandes concentrações urbanas, onde o lançamento de efluentes de esgoto pode contribuir com grandes quantidades de matéria orgânica de origem animal. Uma representação esquemática da origem da matéria orgânica está mostrada na **Figura 3**.



**Figura 3-** Diferentes origens para a matéria orgânica de sedimentos e o procedimento usualmente empregado para a obtenção das frações ricas em lipídios.

### I.1.3 - *Diagênese*

A ação microbiana sobre a biomassa sedimentar se inicia imediatamente após a morte dos organismos, antes mesmo da sua incorporação aos sedimentos (Cardoso & Gabardo, 1981).

Sedimentos depositados em ambientes subaquáticos contêm grande quantidade de água, minerais, material orgânico (contemporâneo aloctôno ou autoctôno e remexido) e numerosos microorganismos. A mistura resulta em um processo denominado diagênese.

Diagênese é, portanto, um processo no qual os sistemas tendem a se aproximar do equilíbrio, sobretudo na região de interface sedimento/água, onde normalmente os sedimentos se consolidam (Van Vleet & Quinn, 1979). Durante a recente diagênese, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana. Os microrganismos aeróbios vivem na camada superior dos sedimentos consumindo oxigênio livre. Os anaeróbios reduzem sulfato para obter o oxigênio necessário. A energia é conseguida da decomposição da matéria orgânica, onde, neste processo, é convertida em dióxido de carbono.

Microrganismos - bactérias, fungos e algas - são abundantes na região de interface sedimento/água. Em ambientes aquáticos, bactérias parecem ser especialmente importantes: elas estão presentes tanto em águas marinhas como em lacustres. Em certas áreas, elas estão presentes em até meio metro de sedimentação recente. Com deposição constante, a quantidade de bactérias e outros microrganismos decresce rapidamente com a profundidade.

A energia necessária para a síntese de constituintes microbianos é obtida pela degradação de compostos orgânicos existentes, essencialmente através da respiração em condições aeróbias e fermentação em condições anaeróbias. O material utilizado para síntese é normalmente de compostos orgânicos ali depositados.

Como a operação de nutrição de bactérias é por via osmótica, o material orgânico tem que ser dissolvido antes de ser utilizado. A decomposição da matéria orgânica, pelos microrganismos, é conseguida através de processos enzimáticos,

providenciando material para ser utilizado como fonte de energia e uma base para processos heterotróficos. Proteínas e carboidratos são hidrolisados, provendo amino ácidos e açúcares; lipídios e ligninas são os que sofrem a menor atividade degradativa.

#### I.1.4 - *Algas*

O plâncton é a fração viva do material que flutua no mar ou em águas doces e é movido passivamente pelo vento ou correnteza. Este é composto por plantas microscópicas — o fitoplâncton — os quais são predominantemente autótrofos e são produtores primários de matéria orgânica em ambientes aquáticos. O fitoplâncton, desta maneira, suporta a linha base de muitas teias alimentares em ambientes aquáticos que tornam dependentes outros organismos microscópicos, geralmente bactérias, que convertem material orgânico em nutrientes inorgânicos necessários às plantas. Estes membros do fitoplâncton são classificados como algas.

As algas são os maiores constituintes do grupo das plantas. São representantes da classe de microrganismos microscópicos, podendo ser unicelulares ou não. É através do pigmento encontrado no cloroplasto das algas que é feita a sua primeira classificação. Cores diferentes nos cloroplastos dão a natureza e a quantidade de pigmentos auxiliares presentes além das clorofilas verdes.

Nas algas verdes, os cloroplastos contêm clorofilas a e b. Muitos membros do fitoplâncton têm cloroplastos que são marrons, marrom-dourado ou amarelo. Todos estes pigmentos são descritos como compostos lipídicos solúveis.

O fitoplâncton com pigmento marrom, ou seja, algas marrons e as algas verdes são as mais representativas em termos de tamanho de célula e disponibilidade, quando amostras de água são examinadas em microscópios de baixa potência.

As algas são produtoras de uma quantidade moderada de hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos. Através destes compostos, que são extraídos dos sedimentos ancestrais, sendo também encontrados em várias algas contemporâneas, pode-se determinar com certa precisão a origem e em que condições foram sintetizados (Gelpi *et al.*, 1969).

#### *1.1.5 - Análise dos Compostos Orgânicos*

A análise de compostos orgânicos provenientes de amostras ambientais é complicada pelo fato destes serem frequentemente parte de uma mistura complexa sendo, muitas vezes, encontrados em quantidades extremamente baixas ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de sedimento seco). Por isso, técnicas como CG e CG-EM tornaram-se importantes para a análise de compostos orgânicos presentes em tais misturas (Levsen, 1988). No presente trabalho, estas técnicas foram utilizadas para a análise da composição geolipídica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição.

#### *1.2 - Biomarcadores*

A fração geolipídica da matéria orgânica dos sedimentos de fundo de uma lagoa é uma combinação do material de origem terrestre (vegetais superiores), aquática (lipídios biologicamente sintetizados) e diageneticamente alterado (Wakeham, 1995). Esta fração é formada por biomarcadores, que são compostos que indicam a procedência do material encontrado. A distribuição desses biomarcadores vem sendo utilizada no estudo da história da acumulação da matéria orgânica em sedimentos de diversos ambientes (Harvey, 1994), tais como lagoas e estuários (Bourbonniere & Meyers, 1996). Alguns destes biomarcadores

são de origem terrestre como os alcanos de  $C_{23}$  a  $C_{35}$  (particularmente  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  e  $C_{31}$ ) (Cranwell, 1972) ácidos carboxílicos e álcoois, principalmente ( $A_{24}$ ,  $A_{26}$  e  $A_{28}$ ) (Matsuda & Koyama, 1977; Cranwell **et al.**, 1987). Em contraste, a contribuição das algas é indicada pela presença do hidrocarboneto  $C_{17}$  (Matsuda, 1978) e alguns esteróides ( Volkman **et al.**, 1980).

A distribuição de ácidos graxos em sedimentos jovens é influenciada principalmente por duas condições ambientais. A primeira é relativa à contribuição autoctonos e aloctonos da matéria orgânica sedimentar. Tem sido postulado que ácidos graxos de baixo peso molecular ( $\leq A_{18}$ ) são produzidos por todas as plantas, mas são predominantemente lipídios derivados de algas ( Matsuda, 1978) e que os ácidos de cadeia longa são provenientes de ceras de vegetais superiores ( Cranwell, 1974). A segunda condição é sobre o estado biológico do ambiente sedimentar, ou seja, se o ambiente é óxido ou anóxico, eutrófico ou oligotrófico e se a água é salgada ou doce.

Ácidos graxos, que são os maiores constituintes de todos os seres vivos, podem permanecer intactos em ambientes anóxidos a baixa temperatura por longos períodos geológicos de tempo. Em termos de estabilidade, os ácidos saturados são mais estáveis em ambientes sedimentares do que ácidos graxos insaturados. Em vários estudos sobre esses ácidos em sedimentos, verificou-se que o decréscimo na quantidade total dos compostos insaturados foi maior do que dos saturados (Meyers **et al.**, 1980; Madureira **et al.**, 1995). A diagênese nos sedimentos pode ser medida pela comparação do índice de degradação de várias classes de lipídios ou pela razão entre biomarcadores (Cranwell, 1984). Uma ordem para a resistência de várias classes de lipídios com relação a degradação em sedimentos anóxidos, é a seguinte: alcanos > ácidos carboxílicos > álcoois > ácidos carboxílicos polinsaturados ~ esteróis (Rieley **et al.**, 1991).

### I.2.1 - Razão de Carbono e Nitrogênio (C/N) na Matéria Orgânica



A presença ou ausência de celulose proveniente de plantas na matéria orgânica de lagos influencia a razão C/N. Plantas aquáticas não vasculares fornecem uma razão C/N baixa, tipicamente entre 4 e 10, enquanto plantas vasculares terrestres, que possuem celulose, apresentam uma razão de 20 ou mais. Lagos nos quais a contribuição de matéria orgânica de plantas superiores é pequena em relação a produção da coluna d'água mostram uma pequena razão C/N em seus sedimentos. Por outro lado, lagos que apresentam um grande aporte de plantas terrestres apresentam valores de C/N mais elevados. Razões entre 13-14 nos sedimentos de superfície sugere uma mistura da contribuição de plantas vasculares e não vasculares.

A degradação seletiva da matéria orgânica durante a recente diagênese pode modificar a composição elementar e, portanto, a razão C/N. A razão C/N de amostras de madeira recente é consideravelmente maior do que aquelas encontradas no sedimento. Por exemplo, a matéria orgânica particulada em suspensão de um lago apresenta uma razão igual a 9 enquanto que o valor encontrado para a razão de material do sedimento igual a 8. Este decréscimo é explicado pela imobilização microbiana do material nitrogenado. Este comportamento também é observado nos solos (Meyers & Ishiwatari, 1993; Colombo *et al.*, 1996; Hayakawa *et al.*, 1996).

### *1.2.2 - Razão do Material Terrestre e Aquático (RTA)\**

Este parâmetro é utilizado para investigar as possíveis trocas na mistura de hidrocarbonetos e ácidos graxos de origem terrestre e aquática. É calculado pela razão da soma dos hidrocarbonetos de origem terrestre e pela soma dos mesmos de origem aquática. Por exemplo, a presença de  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  e  $C_{31}$  em extratos mostra que ceras de plantas superiores têm sido uma importante origem de lipídios em sedimentos. A contribuição das algas é indicada pela presença de  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  e  $C_{19}$  (Rieley *et al.*, 1991).

A  $TAR_{HC}$  é maior do que um ( $>1$ ) quando a contribuição dos compostos de origem terrestre é maior do que a contribuição dos hidrocarbonetos de origem aquática. Já se o valor de  $TAR_{HC}$  for menor do que um ( $<1$ ), ou o aporte terrestre é menor do que a produção aquática ou pode demonstrar ser o ambiente sedimentar muito antigo. Para os hidrocarbonetos, a contribuição terrestre é normalmente maior do que a contribuição das algas. Consequentemente este parâmetro vai representar quase que unicamente as quantidades do material de origem terrestre (Cranwell **et al.**, 1987; Goossens **et al.**, 1989).

Para os ácidos graxos é feita a mesma razão, apenas que, agora, com a soma dos ácidos de origem terrestre pela soma dos ácidos de origem aquática. Altos valores de  $TAR_{FA}$  podem indicar aumento na matéria orgânica de origem terrestre em relação aos de origem aquática, mas isto pode também indicar a degradação

\* (Do inglês Terrestrial Aquatic Ratio - RTA)

preferencial de ácidos graxos aquáticos em relação aos de origem terrestre.

### 1.2.3 - Índice de Preferência de Carbono (IPC)

Um estudo estatístico da ocorrência predominante de alcanos e ácidos graxos com número par ou ímpar de carbono com alto peso molecular é feito pelo índice de preferência de carbono (IPC) (Kvenvolden, 1966).

Para o cálculo dos alcanos alifáticos lineares com número ímpar de carbono são considerados de  $C_{25}$  ao  $C_{33}$  (**Equação 1**), enquanto que para os compostos com número par de carbonos são utilizados de  $C_{24}$  ao  $C_{34}$ .

$$IPC = 2(\sum C_{25} - C_{33}) / [\sum(C_{24} - C_{32}) + \sum(C_{26} - C_{34})] \quad \text{Equação 1}$$

Para os hidrocarbonetos, o cálculo é feito com  $C > 20$  quando a contribuição continental é maior do que a aquática (Marty & Saliot, 1982). Em locais onde há

uma grande produção aquática, são utilizados compostos com médio peso molecular, que são C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub> dos compostos com número ímpar de carbono, e com número par de carbono vão do C<sub>14</sub> ao C<sub>18</sub>.

Já para os ácidos graxos, quando uma grande proporção de material terrestre é acumulado no ambiente límnic, a faixa de compostos utilizados para calcular o IPC vai do A<sub>22</sub> ao A<sub>32</sub> (**Equação 2**) com predominância dos compostos com números pares de átomos de carbono (Tissot & Welt, 1984). A contribuição de algas é dada pela predominância dos ácidos A<sub>14</sub> - A<sub>22</sub>.

$$\text{IPC} = 2(\sum A_{22} - A_{30}) / [\sum(A_{21} - A_{29}) + \sum(A_{23} - A_{31})] \quad \text{Equação 2}$$

Usualmente, para uma contribuição mista entre material aquático e terrestre, a distribuição de ácidos graxos é A<sub>16</sub> ao A<sub>18</sub> e do A<sub>24</sub> ao A<sub>30</sub>.

Este parâmetro tem sido usado extensivamente para estimar o aporte de material terrestre no sedimento. IPC com valores entre 2 e 40 demonstram predominância de ceras de plantas superiores (Matsuda, 1978; Cranwell, 1983; Madureira et al., 1995; Jeng & Chen, 1995; Wakeham, 1995 & Jaffé et al., 1995).

### I.3 - *Objetivos*

#### GERAIS:

- Fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa da composição orgânica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição.

#### ESPECÍFICOS:

- Avaliar a distribuição e abundância de certos grupos lipídicos procedentes do plâncton e da vegetação próxima à Lagoa bem como possíveis poluentes introduzidos pelo homem, que são encontrados nos sedimentos.
- Correlacionar com outros parâmetros previamente determinados para os sedimentos da Lagoa da Conceição.
- Determinar a porcentagem de carbono (%C), nitrogênio e a razão C/N.
- Fornecer subsídios para uma melhor compreensão do funcionamento do ecossistema.
- Cultivar algas encontradas na lagoa e correlacionar o material produzido por elas e aquele encontrado no sedimento.

## I.4 – *Apresentação do Ambiente em Estudo*

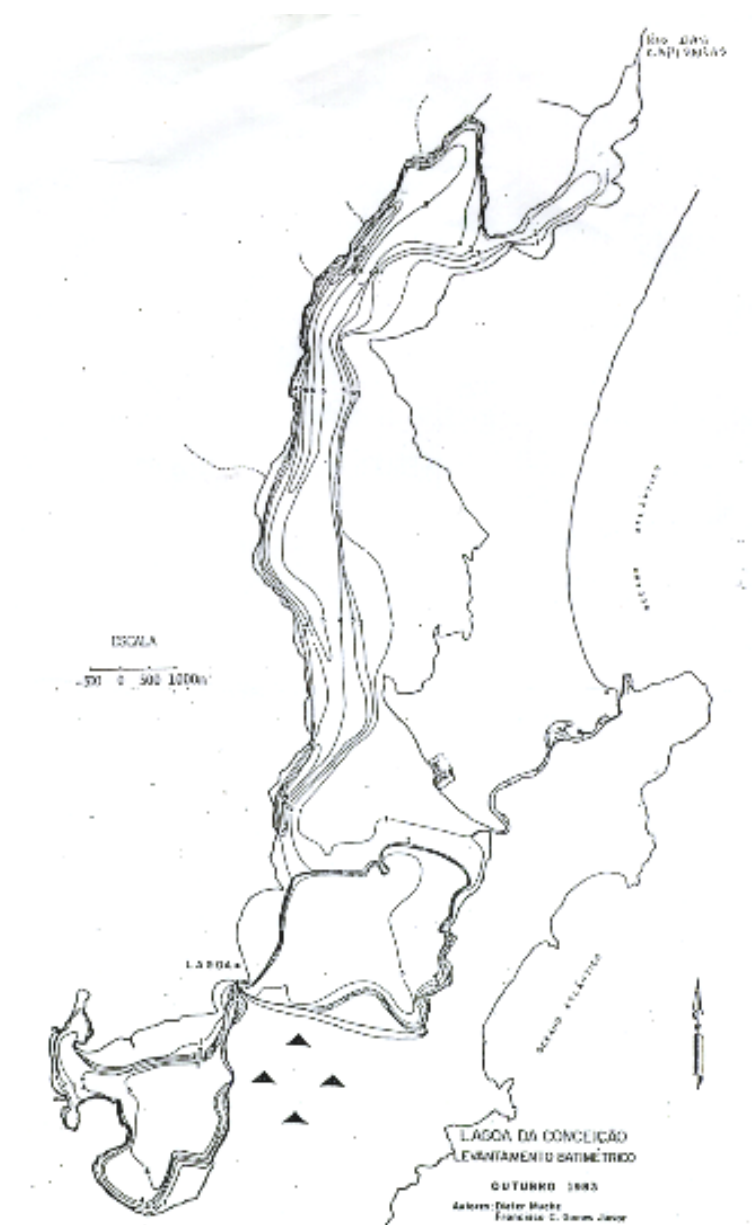
### I.4.1- *A Lagoa da Conceição*

A Lagoa da Conceição localiza-se ao leste da Ilha de Santa Catarina, entre as coordenadas 27°34' LS e 48°27' LW (**FIGURA 4**). É uma laguna com área aproximada de 20,0Km<sup>2</sup>, que se estende por 13,5Km em sentido norte-sul, com largura variável entre 0,15 e 2,5Km e volume d'água de aproximadamente 40 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.

A Lagoa da Conceição possui uma bacia hidrográfica com uma área de 80,23 km<sup>2</sup>, incluindo o corpo lagunar. Deste total, as áreas de mata Atlântica ocupam 20,58 km<sup>2</sup>; pastagens e culturas 25,0 km<sup>2</sup>; reflorestamentos 6,23 km<sup>2</sup>; áreas urbanizadas 4,25 km<sup>2</sup>; queimadas 0.56 km<sup>2</sup>; dunas móveis 1,59 km<sup>2</sup>; vegetação de praia, dunas e restingas 1,93 km<sup>2</sup>. Dessa forma, o solo ocupado totaliza uma área de 60,14 km<sup>2</sup> e o corpo lagunar 20,09 km<sup>2</sup>, incluindo o canal de ligação com o mar (Rodrigues, 1990).

De acordo com Koeppen, a Ilha de Santa Catarina situa-se numa região de clima mesotérmico úmido, com chuvas distribuídas uniformemente durante o ano e com verões quentes. Na região onde está localizada a Lagoa da Conceição (isoterma de 20°C), a temperatura do ar apresenta uma amplitude de variação anual da média compensada de 7,9°C e diária de 4,2°C (INEMET, 1931-1980)

Duas massas de ar atuam sobre essa região; a tropical atlântica, que atua durante todo o ano, com uma incidência de 80% na primavera e verão e a polar, que determina a



**FIGURA 4-** Mapa batimétrico da Lagoa da Conceição (Porto Filho, 1993).

passagem de frentes frias provenientes do sul, com ventos de até 60Km/h e carregadas de chuvas, em especial, nos meses de outono e inverno.

A precipitação é uniformemente distribuída ao longo de todo o ano, tendo uma oscilação de 172,4mm e 74,1mm, dentro de um índice de isoietas anual de 1.611mm; e a sua insolação total é elevada, com valores entre 204,1horas/mês e 121,9horas/mês.

Na coluna d'água, no corpo lagunar e no seu canal, a temperatura média da água é de 18,89°C, com máxima de 28,50°C e mínima de 12,00°C; e a salinidade média é em torno de 30,04‰, com média de 36,00‰ e mínima de 23,40‰ (Souza- Sierra, 1987).

#### *1.4.2 - Formação da Lagoa da Conceição*

A Lagoa da Conceição teve sua gênese na formação de um cordão interno — depósitos marinhos praias relacionados aos períodos Holocênico e Pleistocênico, apresentando-se na forma de cordões litorâneos. Por suas características próprias permitem ser individualizados, e denominados de cordão interno e externo. Seu processo de formação está relacionado aos movimentos trans/regressivos do nível relativo do mar ocorridos no Pleistoceno e no Holoceno — em sua margem leste.

Feições no rompimento do cordão podem ser observadas e relacionadas a paleocanais lagunares. No caso da evolução geológica da lagoa ter-se iniciado no Pleistoceno, fica a dúvida se estes canais formaram-se nestes período e se estiveram ativos durante as fases regressivas pleistocênica e transgressiva holocênica. No Holoceno serviram de ligação entre a laguna e o mar, permanecendo ativos periodicamente como atestam os sambaquis encontrados em suas proximidades.

#### *1.4.3 - Depósitos Lagunares*

A Lagoa da Conceição apresenta, quanto a distribuição de seus sedimentos de fundo, os padrões clássicos já conhecidos de sedimentação lagunar, com a predominância de sedimentos arenosos nas partes marginais e siltosas nas partes

mais centrais e profundas, ocorrendo ainda entre estes as fácies transicionais, areno-siltosa e silto-arenosa, que ocupam as profundidades intermediárias do corpo lagunar.

Observa-se que, junto à margem oeste destas lagoas, os sedimentos são imaturos, tanto do ponto de vista textural quanto mineralógico, transportados pelos pequenos córregos que descem das encostas do maciço costeiro. De maneira contrária, a margem leste é composta por sedimentos maduros, sendo provavelmente areias retrabalhadas da plataforma continental adjacente.

Na Lagoa da Conceição, próximo à margem oeste (Costa da Lagoa), tem-se a presença de um canal com aproximadamente 5,0 Km de comprimento por 0,3 a 0,8 Km de largura, onde predominam sedimentos siltosos (em alguns locais com espessura >7,0 m, associada à ocorrência de vasos de diatomáceas) nas partes mais profundas, e silto-arenosas nas áreas transicionais em direção à margem leste da laguna.



### 1.5 - *Justificativa*

As lagoas costeiras ocupam uma área considerável da zona costeira dos continentes. Na América do Sul, cerca de 12% da extensão da costa se apresenta sob forma lagunar, o que representa 10,3% da extensão mundial ocupada por lagoas costeiras (Porto-Filho, 1993).

No Brasil, as lagoas costeiras ocorrem praticamente em toda a costa e, considerando sua área total, compreendem o principal sistema lântico (Esteves et al., 1983). Na parte sul do Brasil, encontramos uma vasta área ocupada por lagoas costeiras, que podem ser sistemas pequenos como a Lagoa da Conceição, ou então, dentre os maiores sistemas lagunares do mundo, como a Lagoa dos Patos, RS, a qual sozinha ocupa aproximadamente 10% da área total de todas as lagoas da América do Sul (Porto-Filho, 1993).

A importância do estudo destes sistemas, não decorre somente de sua extensão, mas principalmente dos seguintes pontos:

- são áreas de produtividade natural elevada, quando comparadas com zonas costeiras e oceânicas adjacentes;
- são sistemas efêmeros, pois representam um estágio de transição entre sistemas semi fechados para lagos límnicos, pântanos ou baías costeiras, dependendo de sua evolução;
- apresentam uma grande utilidade para o homem (extração de recursos vivos, recreação, transporte, etc.).

Apesar destes aspectos e de sua grande importância paisagística e turística, as lagoas costeiras, particularmente em Santa Catarina, são pouco conhecidas ecologicamente. Mesmo assim , grande número desses ecossistemas vem sofrendo profundas modificações naturais.

A proximidade com o homem, traz consigo problemas múltiplos ligados ao lançamento de detritos e despejos, acarretando modificações das condições naturais dos sistemas lagunares adjacentes. A eutroficação acelerada de lagoas costeiras é a consequência direta destas atividades, com a destruição de toda uma história evolutiva (Porto-Filho, 1993).

Sabemos que o enriquecimento de um lago por matéria orgânica e nutrientes (C, P, N e outros) é um processo natural que ocorre gradativamente determinando o seu envelhecimento e, a longo prazo, a sua extinção; sabemos ainda, que as diversas atividades humanas podem acelerar este processo reduzindo o tempo de vida útil do lago.

Assim, atividades tais como: lançamentos diretos ou indiretos de despejos domésticos, despejos industriais e lixo, nas lagoas ou nas suas proximidades, bem como construções de casas, estradas e desmatamentos, promovendo um aumento desordenado da produtividade ou incremento natural de erosão, não só limitam o uso de suas águas, como reduzem o potencial pesqueiro e aceleram o processo natural de extinção das lagoas.

Assim, estudos ecológicos que procuram caracterizar esses ecossistemas do ponto de vista físico, químico e biológico, são de grande relevância, tanto para as ciências básicas, como para as aplicadas, uma vez que estas pesquisas fornecem importantes subsídios para a tomada de medidas que visam a sua preservação e utilização racional.

## **CAPÍTULO II- Parte Experimental**

### **II.1 - *Materiais***

#### **II.1.a - *Reagentes e Solventes***

Os reagentes orgânicos e inorgânicos utilizados foram obtidos comercialmente ( Merck, Aldrich, Vetec e Sigma) com grau de pureza P. A . . Antes de qualquer utilização, para os solventes orgânicos foi verificada a presença de contaminantes através de ensaios em branco feitos com 100mL de solvente. Os solventes foram evaporados em evaporador rotatório até  $\pm 1$  mL e logo após submetidos à análise por CG. Particularmente para o metanol, foi evaporado até a secura e, em seguida, o balão foi lavado com alguns mililitros de diclorometano (DCM), pré testado, sendo em seguida analisado.

Os solventes só foram considerados adequados para o uso após a análise do resíduo apresentar quantidades desprezíveis de impurezas em relação às concentrações habitualmente presentes no extrato bruto.

Para a determinação quantitativa dos compostos, foi utilizada uma mistura de padrões: um éster, o cis-13-docosenoato de metila (Fluka-Chemika) padrão para CG; um hidrocarboneto, o C<sub>36</sub>, e o 5 $\alpha$ -colestano, ambos da marca Sigma.

## II.2 - Equipamentos

As análises por Cromatografia Gasosa (CG) foram executadas em uma coluna capilar (25m) de fase ligada do tipo CBP1 com material de sílica fundida, nitrogênio como gás carreador (vazão ca. de 1-2 mL/min., taxa de divisão de fluxo 40mL/min.). A temperatura do injetor foi de 280°C e a do detector 320°C. O período sem divisão de fluxo, quando utilizado, foi de 1minuto. As condições de análise foram: temperatura inicial de 40°C, temperatura final de 310°C, a programação da temperatura foi de 40 - 140°C, a 12°Cmin<sup>-1</sup> e de 140 - 310°C a 5°Cmin<sup>-1</sup>. O tempo de isoterma final foi de 20minutos. O cromatógrafo a gás utilizado foi Shimadzu (modelo CG-14B). Os cromatogramas foram armazenados e em seguida processados com auxílio de um “software” da Microquímica. Os dados quantitativos foram posteriormente transferidos para o programa Origin para meio Windows, de onde procedeu-se as montagens dos diagramas e tabelas.

Para as análises por Cromatografia Gasosa –Espectrometria de Massas (CG-EM) utilizou-se o aparelho Shimadzu (modelo CGMS - QP - 2000 - A). A coluna capilar empregada foi igual à utilizada nas análises por CG, sendo hélio o gás carreador (vazão entre 1-2mL/min) e a fonte de ionização por impacto de elétrons (70eV).

Para a análise de carbono orgânico total e nitrogênio, utilizou-se um aparelho de CHN marca Perkin Elmer 2400.

A liofilização de todas as frações sedimentares foram realizadas em um aparelho da marca Edwards - Micro Modulyo. Para a extração dos lipídios dos sedimentos utilizou-se um ultra som (marca Thornton - INPEC Eletrônica S. A .) e uma centrífuga Excelsa Baby II (modelo

206R; Fanem-SP) foi utilizada para a separação da fase orgânica com uma força centrífuga relativa de 163,8g.

Parte das análises de CG-EM foram feitas no laboratório do Prof. Dr. Fernando Lanças, no Instituto de Química da USP de São Carlos, SP. O aparelho utilizado foi um QP-5000 - Gas Chromatograph Mass Spectrometer Shimadzu. A coluna utilizada foi uma LM-5 com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e fase do tipo 5% fenildimetilpolisiloxano com 0,35 $\mu$  de espessura. Gás de arraste utilizado foi o hélio.

O programa utilizado foi temperatura inicial igual a 40°C e final 290°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Isoterma de 10min, e 1min sem divisão de fluxo no início.

### *II.3 - Limpeza do Material de Laboratório*

Toda a vidraria utilizada nos experimentos foi fervida com uma solução hidroalcoólica de hidróxido de potássio 4,0M. Em seguida foi lavada com água em abundância e logo após o material foi colocado em contato com detergente por 1 dia. Depois o material foi novamente lavado com água em abundância, água destilada e então seco em estufa.

Após a primeira lavagem não foi mais seguido o procedimento acima. O material passou a ser deixado apenas em contato com detergente por 1 dia, lavado com água em abundância, com água destilada e seco em estufa.

## II.4 - Amostragem e Preparação dos Sedimentos

A coleta dos sedimentos e das algas na Lagoa da Conceição (**FIGURA 5**) foi realizada em três etapas: na primeira etapa, com a colaboração do NEMAR ( Núcleo de Estudos do Mar - CCB - UFSC) foram coletadas amostras de água em vários pontos previamente estabelecidos, conforme mostrado no mapa da **FIGURA 5**, para análise das espécies de algas que ali habitam. Para isto foi utilizado uma rede de nylon (malha de 4 $\mu$ ), específico para coleta de material planctônico.

Nos mesmos pontos da coleta de água, foram coletadas amostras de sedimento de superfície de fundo com um amostrador de queda livre do tipo “Van Veen”. As amostras foram colocadas em recipientes de vidro (envolvidos com papel alumínio para evitar incidência da luz solar) onde, em seguida, adicionou-se alguns mililitros de dicloro metano (DCM). As tampas foram revestidas com papel alumínio e os frascos armazenados temporariamente em gelo seco. Logo após a coleta o material amostrado foi levado para o laboratório e guardado em um freezer.

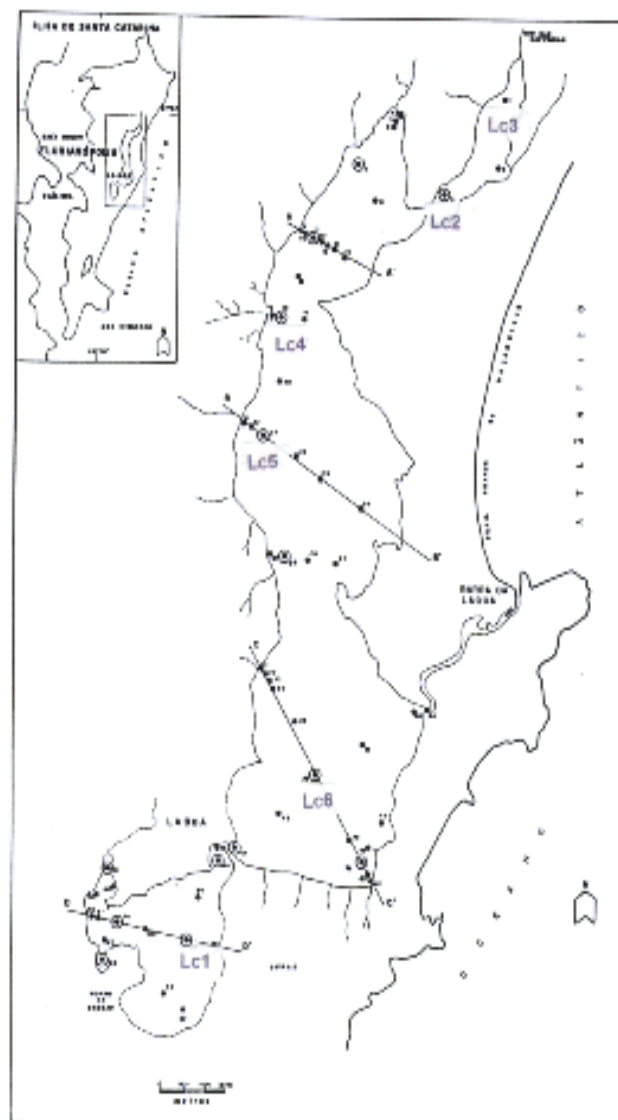
Na segunda etapa, realizada com o auxílio do Grupo de Busca e Salvamento dos Bombeiros - Tenente Moccelin e dois mergulhadores, coletou-se testemunhos dos sedimentos da Lagoa da Conceição utilizando tubos de PVC (policloreto de vinila) de 60cm serrados longitudinalmente e unidos com fita adesiva. Isto foi feito para não alterar a estrutura do sedimento. Após a coleta os testemunhos foram armazenados em um freezer. Para análise, estes testemunhos foram cortados em fatias de 5,0cm e liofilizados (**TABELA 2**).

**TABELA 2** - Códigos utilizados para nominar as amostras com a profundidade em cada testemunho.

PROFUNDIDADES	AMOSTRAS*					
(cm)	Lc1	Lc2	Lc3	Lc4	Lc5	Lc6
0-5	❖	❖	❖	❖	❖	❖
5-10	❖	❖	❖	❖	❖	❖
10-15	❖	❖	❖	❖	❖	❖
15-20	❖	❖	❖	❖	❖	❖
20-25	❖	❖	❖	❖	❖	❖
25-30	❖	❖	❖	❖		❖
30-35	❖	❖	❖	❖		❖
35-40	❖	❖	❖	❖		❖
40-45	❖	❖	❖	❖		❖
45-50	❖	❖	❖	❖		❖
50-55	❖	❖	❖	❖		❖
55-60	❖	❖ <sup>(a)</sup>		❖ <sup>(b)</sup>		

\*Códigos conforme apresentados na **FIGURA 5**. (a) Amostra Lc2 com profundidade máxima de 57cm. (b) Amostra Lc4 com profundidade máxima de 58cm.

Os testemunhos apresentados na **TABELA 2** foram retirados em pontos já amostrados e descritos por Porto Filho (1993) (**FIGURA 5**). Porto Filho (1993) descreve ainda as diferentes profundidades encontradas na Lagoa da Conceição que para os locais onde foram amostrados os testemunhos Lc1, Lc2, Lc3, Lc4, Lc5 e Lc6 são respectivamente, 5,50m; 1,0m; 0,80m; 7,0m; 5,20m e 5,50m.



**FIGURA 5-** Mapa da Lagoa da Conceição no qual está demonstrado os pontos onde foram feitas as coletas das amostras de superfície e os testemunhos (Porto Filho, 1993).



A subdivisão clássica da Lagoa da Conceição em três subssistemas (Souza-Sierra **et al.**, 1987) foi adotada para efeito da discussão desse trabalho.. Os testemunhos Lc2 e Lc3 foram coletados no subsistema norte, Lc4 e Lc5 no subsistema central e os testemunhos Lc1 e Lc6 no subsistema sul (**FIGURA 5**).

Na terceira etapa, coletaram-se amostras de algas, com uma rede de espessura de 4 $\mu$ , com o objetivo de cultivar as espécies que predominam na Lagoa da Conceição.

## II.5 - *Cultura das Algas*

A cultura das algas foi realizada no Centro de Aquicultura da UFSC. Foi feita com água do mar com salinidade de 3ppt filtrada com um filtro de 1,0 $\mu$  e esterilizada em auto clave a 127°C por 20 minutos. O meio utilizado para a cultura foi o CONWAY. A temperatura foi mantida constante a 22°C com aeração ( ar atmosférico ), e iluminação em torno de 2500 lux durante as 24 horas. A cultura foi iniciada em um erlemyer de 2 litros e depois transferida para dois garrafões de 12 litros.

## **II.6 - Procedimentos Analíticos**

### **II.6.a - Determinação do Teor de Água no Sedimento**

Foram utilizados dois béqueres previamente tarados, inicialmente colocados em uma estufa por 30 minutos, a 120°C, e depois resfriados dentro de um dessecador (30 minutos), e repesados em uma balança analítica. Repetiu-se este procedimento até peso constante, diferença menor do que 0,1mg.

Em seguida, uma quantidade exata de sedimento foi adicionado a cada um dos béqueres. O material foi colocado em estufa por 2 horas, a 120°C, e depois resfriado dentro de um dessecador durante 30 minutos. Logo após fez-se a pesagem do material determinando-se desta forma o teor de água presente no sedimento (Madureira, 1989).

### **II.6.b - Extração dos Lipídios Livres\* dos Sedimentos de Superfície e dos Testemunhos**

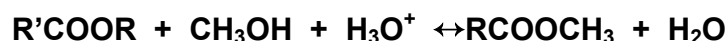
Para a extração dos lipídios livres dos sedimentos de superfície, foi pesado cerca de 6g de cada amostra. Para os testemunhos que foram fatiados de 5 em 5cm, pesou-se em média 4g para cada amostra a ser analisada. O sedimento foi colocado em tubos de ensaio com tampa. Em seguida, foi adicionado 10,0µL da mistura de padrões com concentração conhecida. Adicionou-se então um sistema de solventes DCM/metanol (3:2, v/v; ca. 3mL). Os tubos de ensaio foram fechados

com tampas revestidas com folhas de alumínio e colocados em banho de ultra som por 15 minutos. Logo após os tubos foram centrifugados por 2 minutos sendo o sobrenadante transferido para um balão de 500 mL. Este processo foi repetido por três vezes e o resíduo desprezado. Em seguida, todo o volume extraído foi concentrado em um evaporador rotatório até ca. de 1,0mL. Após este procedimento, o extrato concentrado foi removido do balão e feita a esterificação dos ácidos carboxílicos.

### **II.6.c - Esterificação dos Ácidos Carboxílicos**

Para esta etapa todo o solvente foi evaporado (DCM/MeOH) e adicionado 0,5mL de tolueno.

A esterificação/transesterificação de Fisher de ácidos carboxílicos e ésteres para a forma de ésteres metílicos de ácidos graxos é obtida com a reação de um álcool de baixo peso molecular, metanol, em presença de um ácido mineral, HCl:



onde:

R= H (esterificação) , R= C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (transesterificação)

O reagente é preparado em banho de gelo reagindo-se metanol recém tirado do freezer, ca. 20,0mL, com cloreto de acetila, ca. 2,0mL (marca Riedel-de Haen). Em seguida, a mistura é adicionada à amostra que é então mantida em estufa por 12 horas à temperatura de 50-60°C

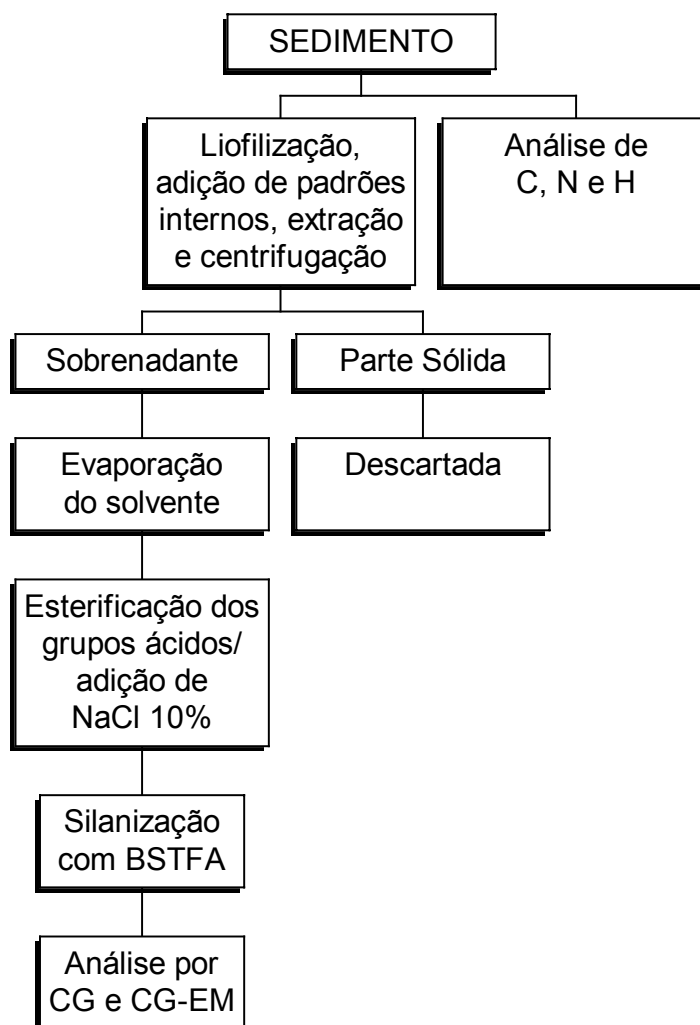
sob atmosfera de nitrogênio. Após esta fase, foi adicionado DCM e uma solução de cloreto de sódio 10% . A mistura foi em seguida agitada e centrifugada para separar, mais rapidamente, a fase orgânica da fase aquosa. Esta etapa é repetida duas vezes. A fase orgânica foi evaporada novamente, sob fluxo de nitrogênio, antes de proceder à silanização (Madureira, 1994).

#### **II.6.d - Silanização das Amostras**

Após a evaporação do solvente até a secura, adicionou-se 30 $\mu$ L de BSTFA (bis (trimetilsilil) trifluoro-acetamida da Sigma) a cada amostra passando-se, em seguida, um fluxo de nitrogênio. As amostras eram então deixadas na estufa por 1h a temperatura de 50-60°C. Logo após, foi evaporado o restante do reagente com nitrogênio procedendo-se a adição de DCM. As amostras foram mantidas no freezer até serem analisadas por CG e CG -EM.

O **ESQUEMA 1** mostrado abaixo ilustra, de forma resumida, todo o procedimento realizado para a extração.

## METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO



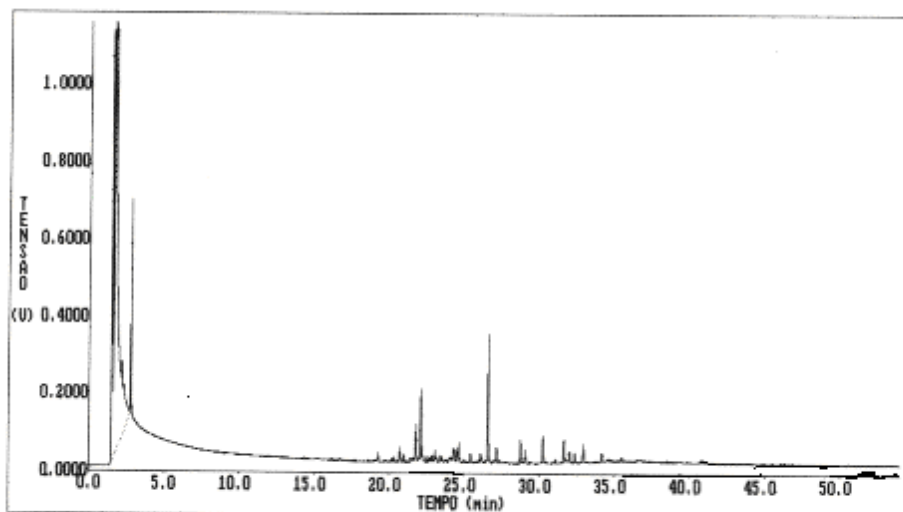
**ESQUEMA 1-** Procedimento utilizado na preparação das amostras para análise.

### II.6.e - Recuperação dos Compostos

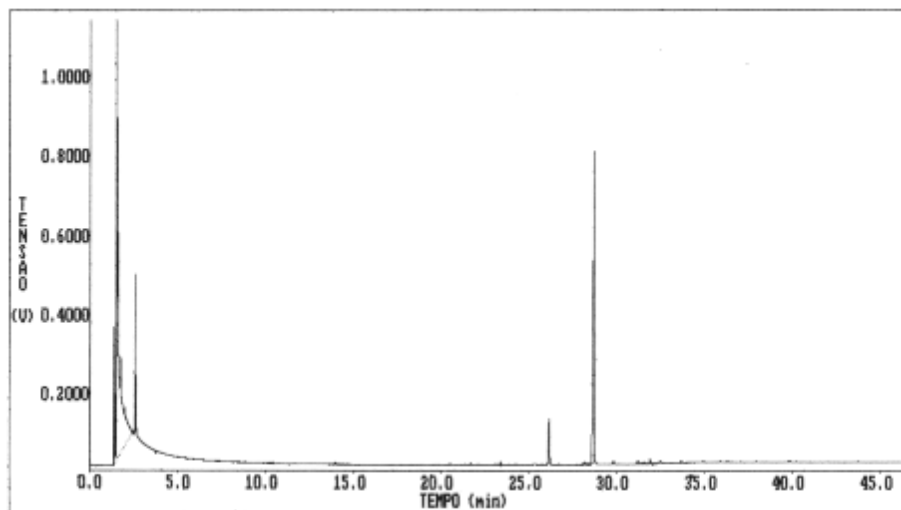
Com o objetivo de verificar a perda dos compostos através das extrações, foi feito um teste com a amostra Lc5-b que corresponde a profundidade de 10,0 cm do sedimento Lc5.

Foi feita a extração do sedimento conforme descrito anteriormente, com a diferença de que foi realizada em quatro etapas. Primeira etapa - o sedimento foi extraído oito vezes (**FIGURA 6**). Segunda etapa - adicionou-se mais 10,0 $\mu$ L de padrão no mesmo sedimento e extraiu-se três vezes (**FIGURA 7**). Terceira etapa - foram feitas mais cinco extrações (**FIGURA 8**). Quarta etapa - feita uma única extração (**FIGURA 9**).

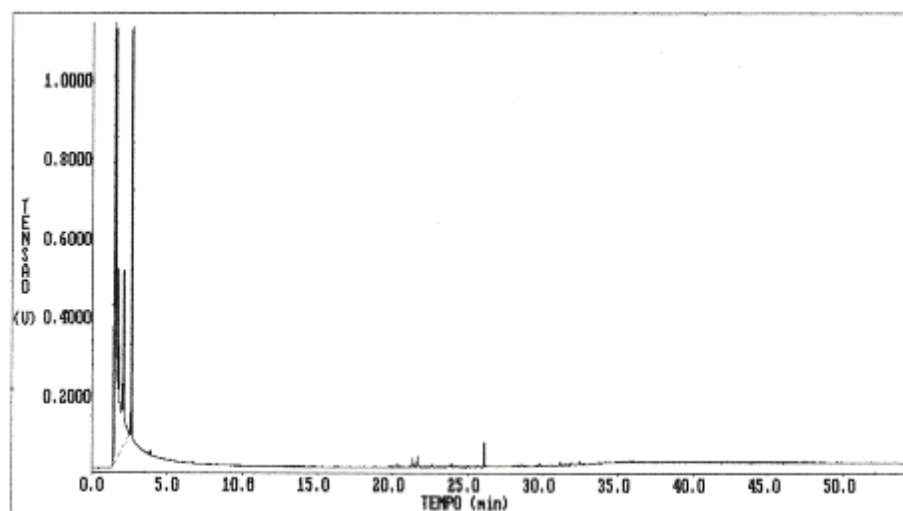
Este procedimento foi feito para verificar se estava ocorrendo perda de compostos durante as sucessivas extrações e verificar a eficiência do número de extrações.



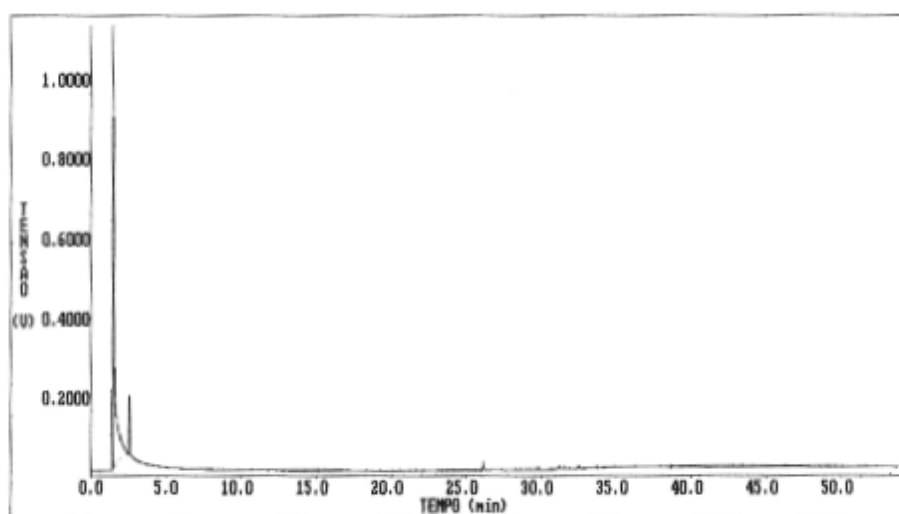
**FIGURA 6-** Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. Primeira etapa.



**FIGURA 7-** Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. Segunda etapa.



**FIGURA 8-** Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. Terceira etapa.



**FIGURA 9-** Cromatograma do testemunho Lc5 com profundidade de 10 cm. Quarta etapa.



O que pode-se observar com as **FIGURAS 6, 7, 8 e 9** é que após a terceira extração todos os compostos já tinham sido extraídos.

### *II.7 - Análise de CHN*

Todas as amostras de sedimento após serem liofilizadas, foram previamente tratadas com HCl concentrado e secas em placas de vidro sobre chapas de aquecimento. Isto foi feito para eliminar todo o carbono inorgânico, praticamente só carbonato, que pudesse estar presente no sedimento.

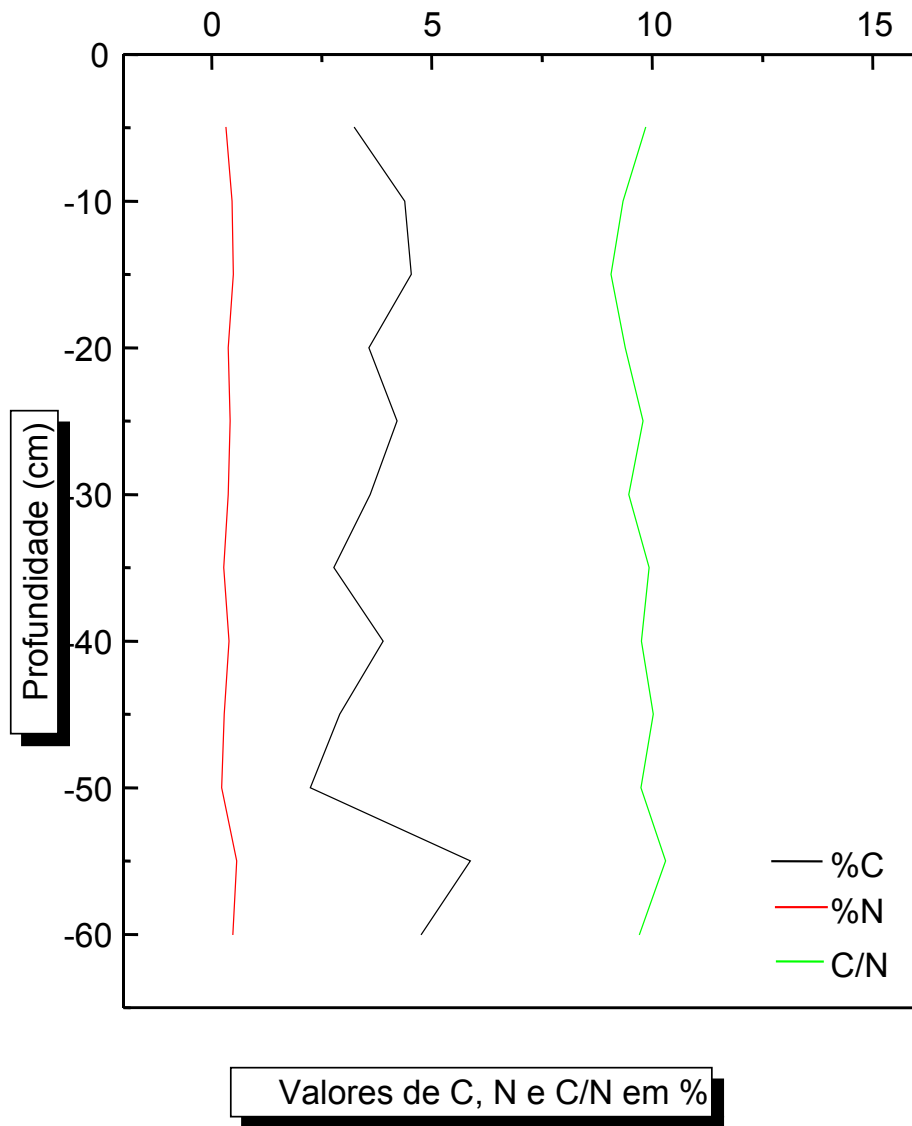
### *II.8 - Classificação Textural do Sedimento*

Para a classificação textural foram utilizados os dados obtidos por Porto-Filho (1993) nas estações coincidentes aos pontos onde foram estabelecidos os testemunhos de Lc1 a Lc6 (**FIGURA 5**).

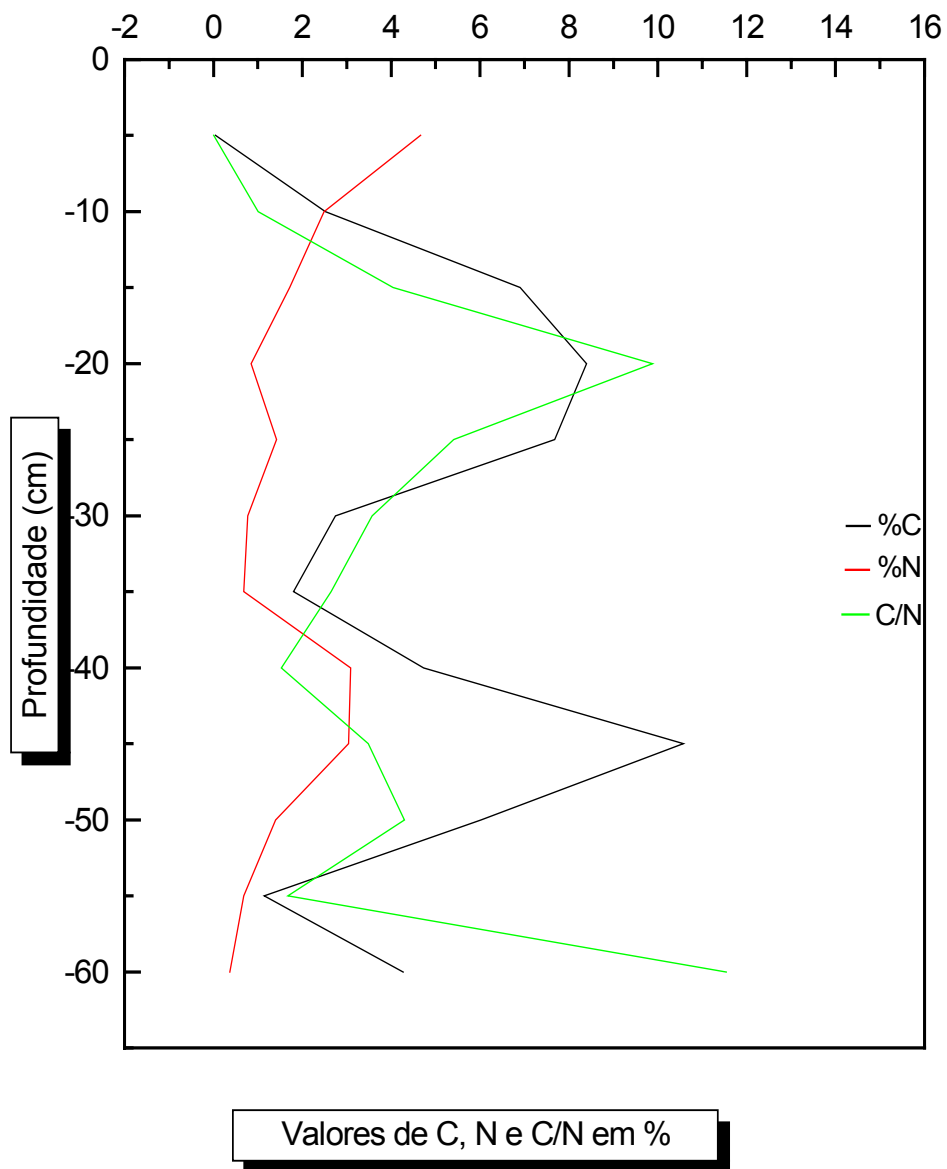
### **CAPÍTULO III - Resultados - *Teor de Carbono Orgânico e Nitrogênio, Umidade e Granulometria. Discussão.***

Nas **FIGURAS 10, 11, 12, 13, 14 e 15** são apresentados os valores, em porcentagem, de carbono orgânico total, nitrogênio e a razão entre carbono e nitrogênio.

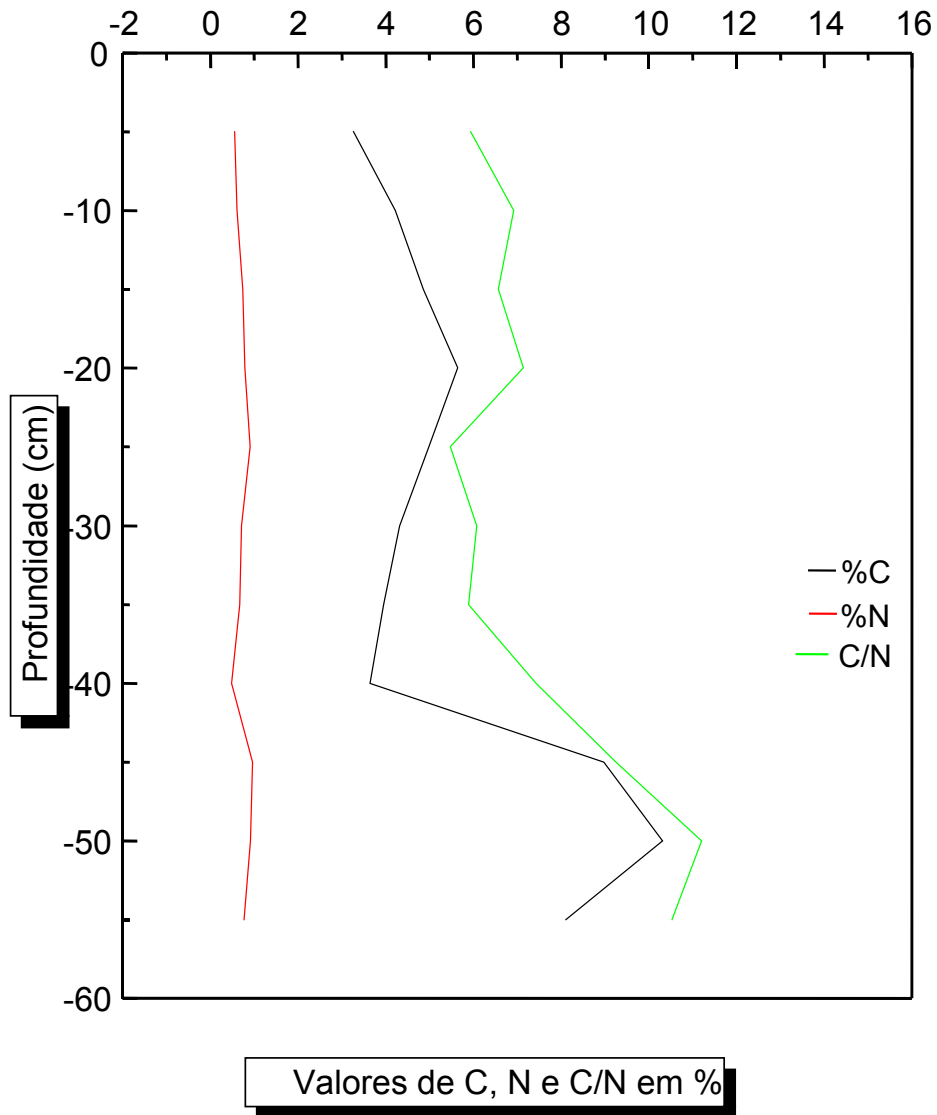
Na **TABELA 3** estão listados os valores de teor de água em porcentagem para o testemunho Lc4. Os valores foram considerados como uma média para todos os testemunhos.



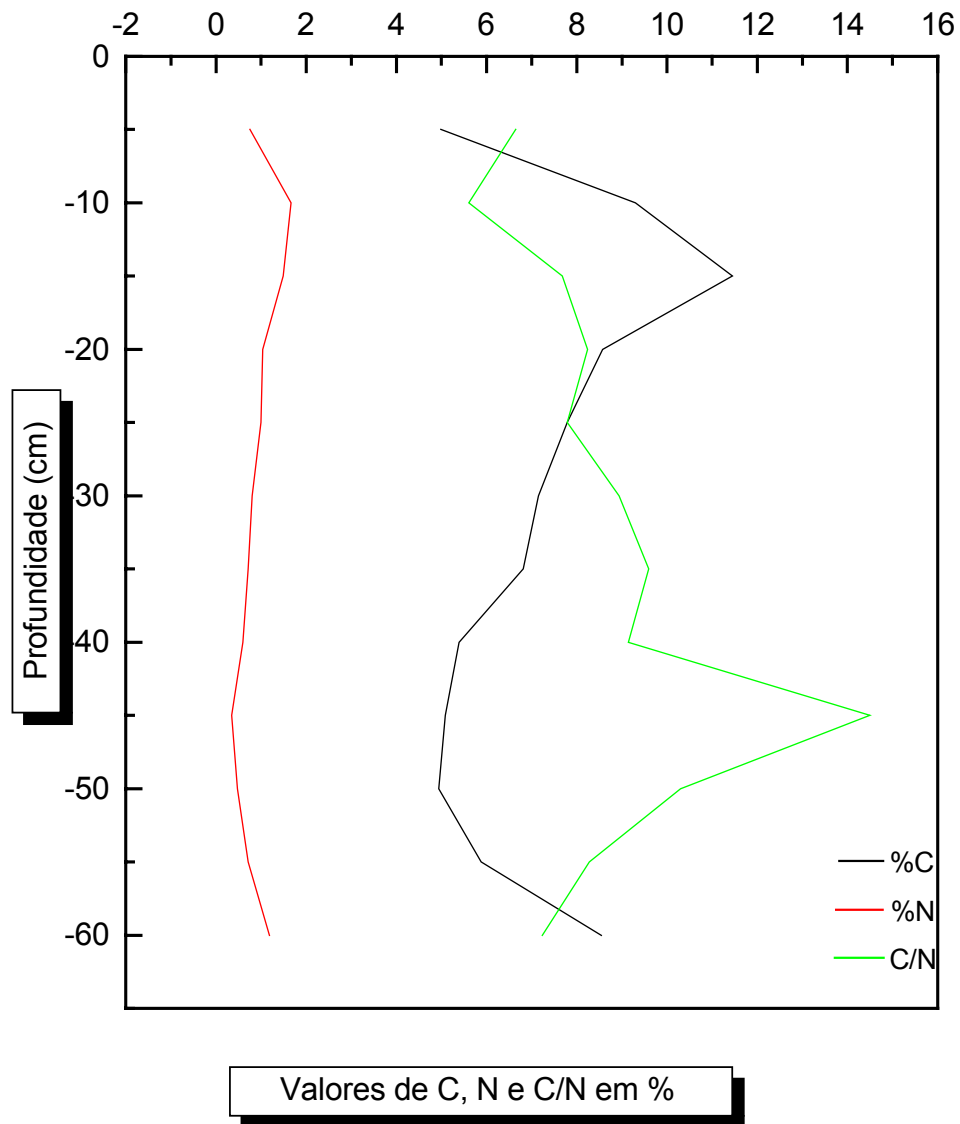
**FIGURA 10-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc1.



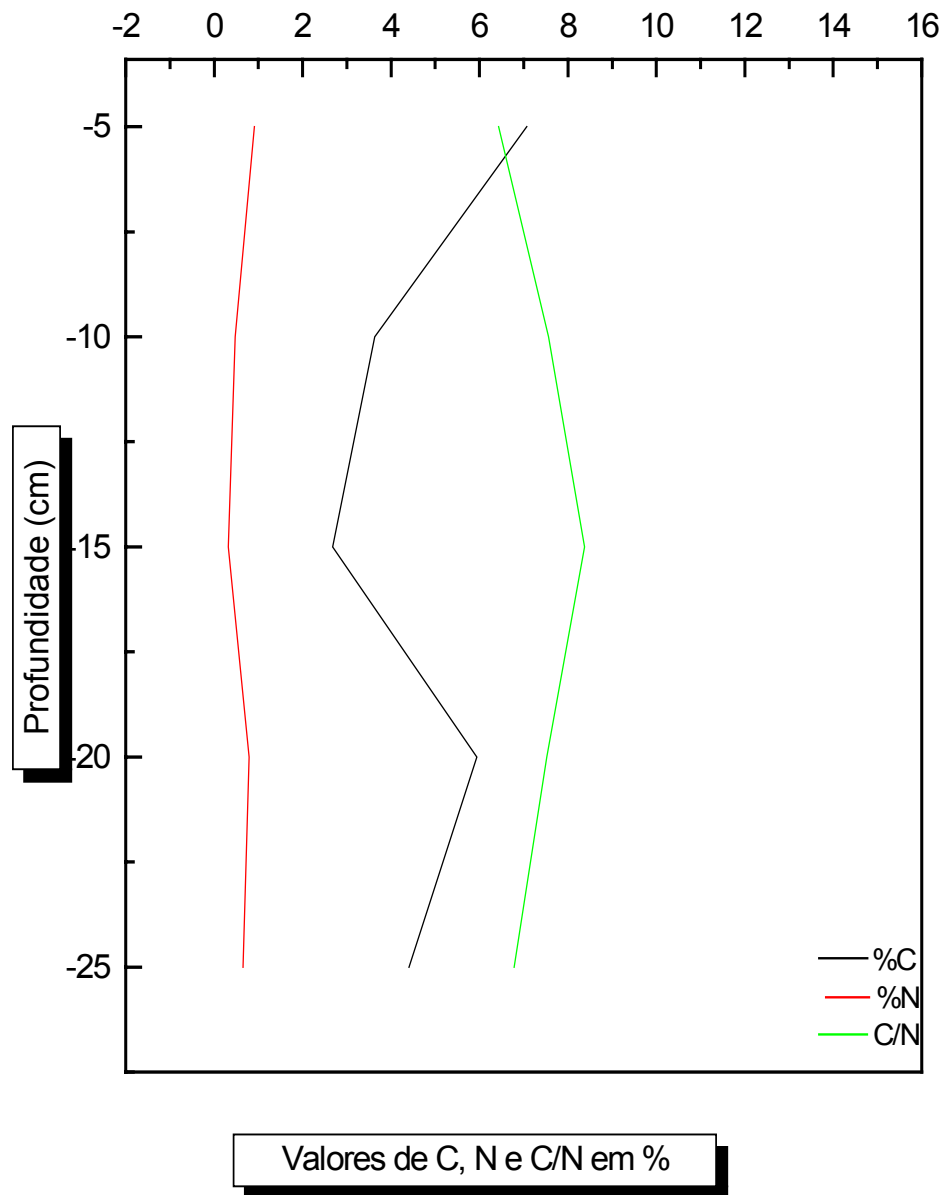
**FIGURA 11-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc2.



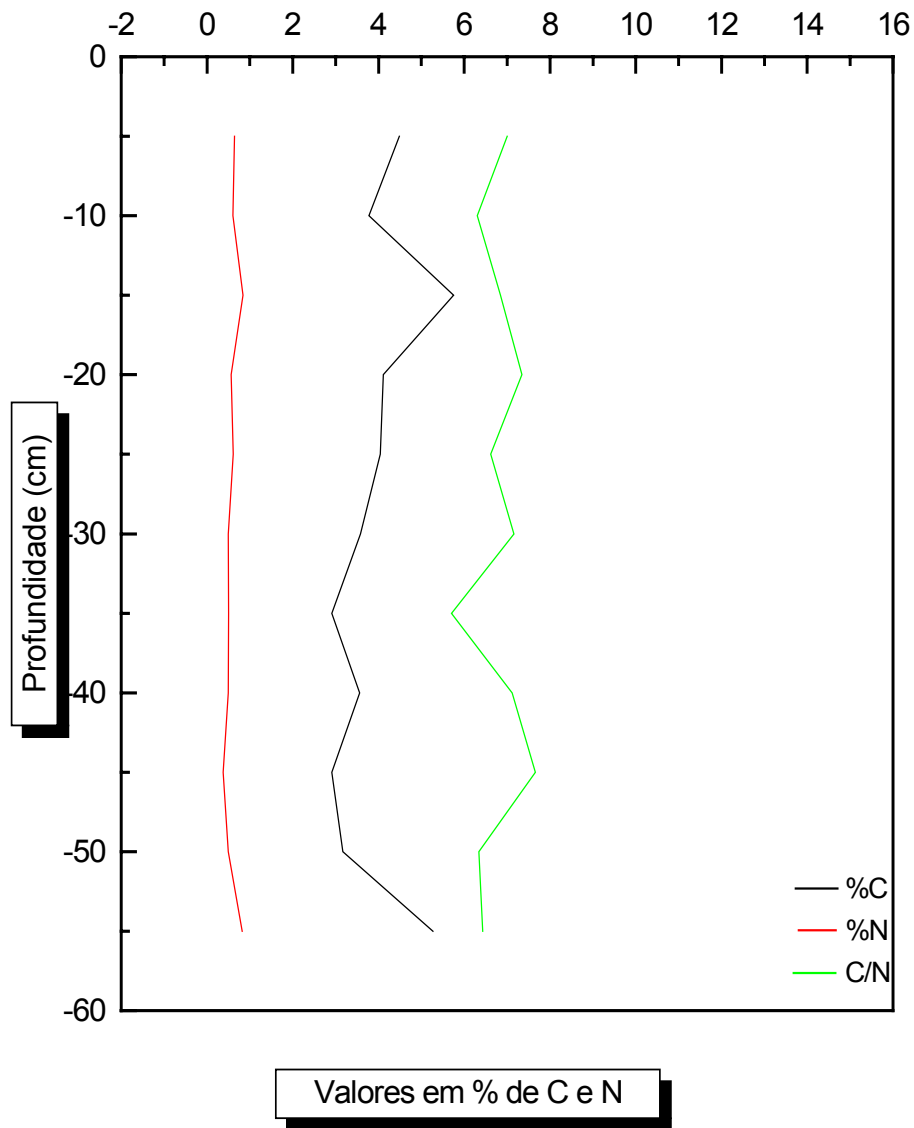
**FIGURA 12-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc3.



**FIGURA 13-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc4.



**FIGURA 14-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc5.



**FIGURA 15-** Gráfico dos valores, em porcentagem, de carbono orgânico total (C), nitrogênio e da razão entre eles do testemunho Lc6.



**TABELA 3-** Valores da porcentagem de água para o testemunho Lc4 em todas as profundidades.

Sedimento- Lc4	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)	% de Água
5	218,8	25,41	88,39
10	27,55	2,850	89,66
15	23,45	2,630	88,78
20	24,50	9,350	61,84
25	2,670	1,020	61,79
30	27,03	3,880	85,64
35	11,76	1,680	85,63
40	40,92	9,070	77,83
45	35,23	8,200	76,72
50	16,10	3,820	76,27
55	22,85	5,420	76,28

Nas **TABELAS 4 e 5** estão apresentados os valores da composição granulométrica em porcentagem dos sedimentos classificados como finos provenientes do fundo da Lagoa da Conceição. Estes dados são representativos para os sedimentos de superfície de fundo e foram obtidos por Porto-Filho (1993), em pontos coincidentes conforme descrito abaixo.

**TABELA 4-** Composição granulométrica em porcentagem dos sedimentos classificados como finos (<0,062 mm) provenientes do fundo da Lagoa da Conceição.<sup>a,b</sup>

<i>Amostra</i>	<i>Pontos Corresp (a)</i>	<i>Areia Muito Fina (0,125- 0,062)</i>	<i>Silte Grosso (0,062- 0,031)</i>	<i>Silte Médio (0,031- 0,015)</i>	<i>Silte Fino (0,015- 0,007)</i>	<i>Silte Muito Fino (0,007- 0,003)</i>	<i>Argila Muito Grossa (0,003- 0,002)</i>	<i>Argila Média (0,002- 0,001)</i>	<i>Argila Fina (0,001- 0,0005)</i>	<i>Argila Muito Fina (0,0005- 0,0002)</i>	<i>Facies</i>
Lc1	54	5,76	5,27	9,22	15,70	13,64	2,67	7,04	13,78	3,99	Silte Areno- argiloso
Lc2	3	8,30	5,28	3,96	6,33	4,37	4,57	3,50	2,50	4,79	Areia Siltosa
Lc3	1	2,39	13,66	12,53	17,82	11,41	8,59	5,69	4,98	7,06	Silte Argiloso
Lc4	18	7,01	9,83	13,28	24,73	6,88	6,91	8,67	2,56	4,20	Silte Areno- argiloso
Lc5	23	8,72	7,87	12,91	21,96	10,35	3,99	6,22	3,53	5,02	Silte Arenoso
Lc6	36	13,75	7,33	6,93	9,09	6,57	4,92	3,44	2,12	2,72	Areia Siltosa

a- Extraído e modificado de Porto-Filho (1993).

b- Escalas de conversão de tamanho de grãos conforme Wentworth (1922).

**TABELA 5** – Valores em porcentagem de areia, silte e argila dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição. <sup>a</sup>

<i>Amostras</i>	<i>% Areia</i>	<i>% Silte</i>	<i>% Argila</i>
Lc1	5,76	43,83	27,48
Lc2	8,30	19,94	15,36
Lc3	2,39	55,42	16,32
Lc4	7,01	54,72	22,34
Lc5	8,72	53,09	18,76
Lc6	13,75	29,92	13,20
Média	7,62	42,82	20,58

a- Extráido e modificado de Porto-Filho (1993).

### III.2- *Discussão*

#### III.2.a - *Classificação Textural do Sedimento*

Outro parâmetro que pode auxiliar na compreensão dos dados encontrados é o tamanho dos grãos contidos nas diferentes profundidades e diferentes pontos de amostragem. Sabe-se que a matéria orgânica concentra-se preferencialmente na região onde estão localizados os grãos de menor granulometria (Porto Filho, 1993). Um ambiente de sedimentação corresponde a uma unidade geomórfica em que se processa uma sedimentação. Cada uma dessas unidades, se caracteriza por um conjunto particular de fatores físicos, químicos e biológicos (Rashid, 1995).

Segundo Porto Filho (1993), os depósitos de um ambiente de sedimentação refletem não só os fatores ambientais como as condições climáticas e as atividades tectônicas. No caso de ambientes aquáticos, os principais fatores físicos são a intensidade e a velocidade das correntes e das ondas e a profundidade da coluna d'água; fatores ligados a hidrodinâmica ambiental.

Em todos os pontos amostrados, existe uma predominância de sedimentos com tamanho de grão do tipo silte. Observando a **TABELA 4** pode-se verificar uma homogeneidade tanto nos diferentes locais de amostragem quanto aos valores em porcentagem dos diferentes tamanhos de grãos.

Para os testemunhos Lc2 e Lc3 são encontradas as facies areno siltosa e silte argilosa respectivamente. Os pontos de amostragem destes dois testemunhos estão localizados no subsistema norte (Souza-Sierra **et al.** 1987).

Para Lc4 e Lc5, localizados no subsistema central, apresentam facies do tipo silte-areno-argilosa e silte-arenosa respectivamente conforme Porto Filho (1993) (**TABELA 4**).

Já para os testemunhos Lc1 e Lc6, localizados no subsistema sul, as facies sedimentares sugeridas por Porto Filho (1993), são respectivamente do tipo silte-areno argilosas e areia-siltosa.

Como na descrição de Souza-Sierra da lagoa foi feito três grupos dos seis testemunhos analisados. Pode-se observar também que, quanto ao tipo de material sedimentar, os testemunhos entre si não são semelhantes quanto a qualificação faciológica textural em nenhum dos três grupos formados, evidenciando distintos processos físicos e químicos para os vários pontos da Lagoa da Conceição.

Com a **TABELA 5**, nota-se que em todos os pontos amostrados, o sedimento do tipo silte predomina com uma média de 42,82%, enquanto que o sedimento do tipo areia apresenta uma média de 7,62% e a argila 20,58%. Apesar da maior parte dos sedimentos amostrados serem compostos por siltes, a porcentagem de 20,58% das argilas é bastante significativa e sugere uma explicação para a baixa concentração de lipídios livres na lagoa, que é a capacidade que as argilas tem de quelarem com a matéria orgânica dificultando sua extração. O que pode explicar a baixa concentração encontrada para os ácidos de longa cadeia carbônica da amostra Lc3 (**FIGURAS 26 e 27**) e para os ácidos de curta cadeia carbônica do testemunho Lc1 (**FIGURA 17**), os dois pontos apresentaram as maiores porcentagens de argila entre os locais amostrados.

### III.2.b- Carbono Orgânico (%C)

Um dos mais importantes processos que ocorrem na superfície terrestre é o ciclo dos elementos pela decomposição da matéria orgânica (MO). No fundo do mar somente uma pequena fração da MO (Orem *et al.*, 1991) é depositada em sedimentos, o que explica estes conterem uma relativa baixa concentração de carbono orgânico (C). Estudos deste tipo são importantes por fornecerem subsídios para um melhor entendimento do ciclo global da matéria orgânica em sistemas aquáticos (Kemp, 1971).

Em Lagos, as principais fontes de carbono orgânico podem ser de origem alóctone e autóctone. Os aportes alóctones de matéria orgânica constituem a principal fonte de transporte de matéria para o metabolismo do lago.

Comparando-se os resultados mostrados nas **FIGURA 10** à **FIGURA 15** aos obtidos por Orem e colaboradores (1991), para a Lagoa Jellyfish, nas Ilhas Palau no Oceano Pacífico, observa-se que os valores encontrados neste trabalho são bastante baixos. Porém, quando os resultados são comparados aos de Esteves (1982), em relação aos sedimentos de 17 reservatórios no estado de São Paulo, percebemos uma clara semelhança em ambos os trabalhos. Também comparando-se aos valores contidos no trabalho de Ballinger (1971) verificou-se uma proximidade entre os valores dele e os por nós encontrados.

Em Mozeto (1988) está colocado que em lagos tropicais, a reciclagem de matéria orgânica processa-se de maneira muito rápida, não permitindo o seu acúmulo no sedimento por longos períodos; principalmente nos ecossistemas com condições favoráveis a sua decomposição, como nas lagoas costeiras, que são sujeitas a altas temperaturas e alta turbulência. Isto sugere que em alguns ambientes onde o sedimento está mais sujeito a variações climáticas e a condições que variam entre óxidas e anóxidas, como é o caso da Lagoa da

Conceição, uma grande quantidade de carbono orgânico tende mesmo a ser degradado mais rapidamente.

### **III.2.c- Nitrogênio (%N)**

Segundo Hansen (1959), o nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos. Esta importância deve-se ao fato do nitrogênio tanto fixado ou assimilado como nitrato ou amônia ser incorporado em proteínas ou em outros compostos nos organismos. Na morte ou após a excreção, uma variedade de compostos são liberados; destes, amônia é o mais importante. Muitas bactérias heterotróficas tomam parte no processo de amonificação de compostos orgânicos. Tal processo é o resultado da desaminação que ocorre quando uma proteína ou produtos de sua hidrólise são usados como fonte de energia (Mozeto, 1988). Em águas ácidas, a pura reação química entre amônia e ácido nitroso produzido durante a decomposição pode liberar nitrogênio molecular (Tenore, 1983).

Nas **FIGURAS 10-15**, os valores de nitrogênio em porcentagem foram para todos os testemunhos bastante uniformes tendo como menor valor 0,2% no testemunho Lc1 a 50cm de profundidade e o maior 1,7% no testemunho Lc4, numa profundidade de 10cm. Segundo Bowden (1984), tecidos de plantas mortas recentemente contêm somente de 0,8% a 0,9% de nitrogênio, dependendo da espécie de planta. A adição de nitrogênio vem então, da imobilização microbiana e de plantas frescas. Contudo, nossos valores concordam com aqueles encontrados por Esteves (1982) e são mais baixos do que aqueles encontrados por Orem (1991). Isto pode indicar que está ocorrendo uma rápida mineralização da matéria orgânica no sedimento, como citado por Vernet (1990).

Em exceção aos demais testemunhos, o Lc2 apresenta uma maior variação dos seus valores. Esta curva apresenta valores que variam desde 0,4% à profundidade de 60cm até um máximo de 4,7% na profundidade de 5cm.

O aporte de nitrogênio em ambientes límnicos atualmente é basicamente de origem alóctone. Porém, alguns organismos aquáticos como cianofíceas e alguns micróbios fixam o nitrogênio utilizando-o na síntese de suas proteínas. Isto sugere uma explicação para o aumento relativo dos valores como o verificado no testemunho Lc2. Entretanto, é difícil afirmar pois este aumento só ocorreu nesse local.

Observando-se as curvas de carbono orgânico e de nitrogênio pode-se afirmar que, de maneira geral, não demonstram uma diminuição com a profundidade, como seria esperado. Este comportamento talvez seja explicado pela variação percentual de umidade no sedimento, apresentado na **TABELA 3**. Observando a tabela, podemos perceber que os valores da % de água decrescem de 88,4% da superfície a 61,8% na faixa de profundidade entre 25-30cm quando então aumentam até cerca de 85%, decrescendo novamente abaixo de 40cm.

### **III.2.d- Razão C/N**

Bader (1955), descreve a razão C/N como uma relação direta com a variação da matéria orgânica e sua possível origem. Mais recentemente, em 1986, Krishnamurthy sugere o uso da relação C/N para a interpretação das trocas paleoambientais da matéria orgânica de lagos. Pequenos organismos como algas, fitoplâncton e zooplâncton são caracterizados por conterem altas concentrações de proteínas, logo baixos valores de C/N. Já plantas terrestres geralmente contêm baixas concentrações de proteínas e, portanto, altos valores de C/N. A razão



C/N pode então ser utilizada para prever a proporção relativa da origem de carbono autóctone e alóctone.

Para razões de C/N maior do 20, a origem da matéria orgânica é preferencialmente terrestre (plantas superiores). Já com valores de C/N menor do que 10, o material é predominantemente de origem aquática. Para valores intermediários entre 10 e 20 existe uma mistura de material terrestre e aquático (Walsh **et al.**, 1981). Meyers e Ishiwatari (1993) descrevem a relação C/N como marcadores da origem da matéria orgânica no meio ambiente, e particularmente em lagos.

Analisando-se os resultados contidos nas **FIGURAS 10 a 15**, observa-se uma concordância com os valores obtidos por Porto Filho (1993) para esta mesma lagoa. Este autor cita que a distribuição dos valores procedeu-se de forma irregular, encontrando valores de 3,1 a 162,4 e não apresentando dependência muito grande com a profundidade. No entanto, onde coincide os locais por ele amostrados com aqueles nos quais nós amostramos, os valores são sempre inferiores a 15.

Nas análises, os valores variaram na sua maioria entre 1,5 e 10,3, o qual é ainda considerado como material de origem aquática. As curvas apresentam apenas três pontos acima daqueles comentados anteriormente. Os pontos são 11,54 na profundidade de 60cm para o testemunho Lc2. No testemunho Lc3, o valor de 11,21 aos 50cm de profundidade e o valor de 14,51 no testemunho Lc4 à profundidade de 45cm. Estes três valores podem significar que, em uma determinada época, no ambiente lagunar, ocorreu uma maior deposição de material de origem terrestre, já que nos demais pontos das curvas C/N e nos outros pontos de amostragem há uma concordância com os valores citados na literatura como material de origem aquática (Cranwell, 1984; Colombo **et al.**, 1996; Hayakawa **et al.**, 1996).

Este aumento da razão C/N nos sedimentos mais profundos de Lc2, Lc3 e Lc4 está de acordo com o que foi observado para os lipídios terrestres, conforme apresentado no Capítulo IV.

Quando as três curvas, %C, %N e C/N são comparadas para todos os testemunhos e tendo em mente a divisão da Lagoa em três subsistemas como descrito por Souza-Sierra e colaboradores (1987), Knoppers e colaboradores (1984) e Odebrecht (1988); subsistema norte, subsistema central e subsistema sul, pode-se notar uma mudança no comportamento dos perfis.

Nos pontos Lc2 e Lc3 (**FIGURAS 11 e 12**), o comportamento da curva para a %C é bastante instável apresentando um aumento por volta de 40 cm de profundidade. Isto também é apresentado para a razão C/N. A %N permanece estável apresentando apenas no testemunho Lc2 um pequeno aumento acima de 10cm. Relacionando os dados com a descrição feita por Souza-Sierra e colaboradores (1987) como sendo esta a parte mais rasa da lagoa e limitada a oeste por dunas fixas florestada por pinheiros, pode-se predizer que os dados obtidos neste trabalho relatam as condições da região onde foram coletadas. Uma região onde o aporte alóctono é baixo, e praticamente todo o material ali encontrado diageneticamente modificado.

Nas **FIGURAS 13 e 14** estão apresentados os testemunhos Lc4 e Lc5, que foram amostrados no subsistema central. O perfil de %N para ambas as figuras são bastante parecidos não apresentando variação, apenas um pequeno acréscimo no testemunho Lc4 a profundidade de 50-60cm. Esta estabilidade nos valores de nitrogênio demonstra que na região não há aporte em grande quantidade de material de origem terrestre, principalmente na parte mais superior do testemunho, que é a que demonstra a história da lagoa nos dias atuais.

Já a curva de %C para o testemunho Lc4 (**FIGURA 13**) é a que contém os maiores valores. Uma explicação para este fato é que nesta região, subsistema central, possui um canal intralagunar no qual são

registradas as maiores profundidades e por isso maior concentração da matéria orgânica. O perfil da curva de %C apresenta ainda um acréscimo na profundidade abaixo de 50cm. Na curva da razão C/N pode-se observar também um pronunciado acréscimo até a profundidade de 50cm. Após esta profundidade ocorre uma diminuição dos valores. O acréscimo da %C e %N nas regiões mais profundas concorda com o aumento apresentado nas figuras referentes aos ácidos de origem terrestre no próximo capítulo. O que sugere uma explicação para este aumento é que a margem oeste, próxima aos pontos Lc4 e Lc5, é constituída por maciços cristalinos vegetados e por pequenos córregos que drenam a região. Pode-se então sugerir que em épocas passadas possa ter ocorrido um maior aporte de matéria orgânica do que é observado atualmente.

Por fim, os dois testemunhos que mais se assemelham são o Lc1 e o Lc6. Os perfis de %C e %N quase não apresentam variação com a profundidade. Esta é a região onde são encontrados os menores percentuais de carbono. Isto deve-se ao fato da região ser limitada tanto a leste quanto a oeste por campos de dunas, região na qual o aporte de matéria orgânica proveniente dela é pequeno. A razão C/N desta região fica em torno de 6-8 para o Lc6 e 8-10 para o Lc1, o que quando comparado aos valores encontrados na literatura citados anteriormente, revelam um material basicamente de origem autóctone.

## **CAPÍTULO IV - Resultados - *Análise e Identificação dos Compostos Orgânicos. Discussão.***

### **1- Sedimentos**

### **2- Algas**

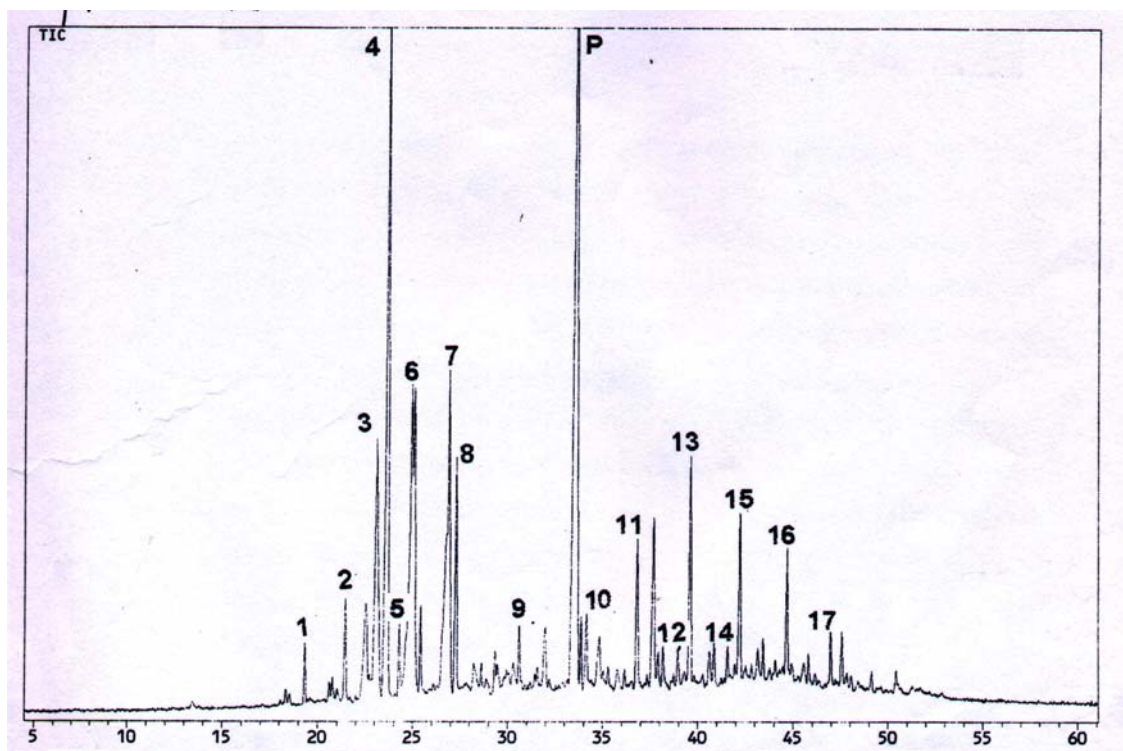
#### **1- Sedimentos**

Para ilustrar, é mostrado na **FIGURA 16** o cromatograma referente aos compostos extraídos do testemunho Lc2 com os respectivos picos dos compostos identificados que são apresentados na **TABELA 6**.

Nas **FIGURAS 17, 21, 25, 29, 33 e 37** são apresentados os perfis das concentrações dos ácidos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  (em  $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade (em centímetros) para o testemunho Lc1, Lc2, Lc3, Lc4, Lc5 e Lc6 respectivamente.

As **FIGURAS 18, 22, 26, 30, 34 e 38** mostram os perfis dos ácidos  $A_{20}$  e  $A_{24}$  com a profundidade para os testemunhos Lc1, Lc2, Lc3, Lc4 e Lc6 e para o testemunho Lc5, os ácidos  $A_{20}$ ,  $A_{22}$  e  $A_{24}$ . Já nas figuras seguintes, **FIGURAS 19, 23, 27, 31, 35 e 39**, tem-se os ácidos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$  para os respectivos testemunhos.

As **FIGURAS 20, 24, 28, 32, 36 e 40** representam a razão de ácidos graxos de origem terrestre pela de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em relação à profundidade.



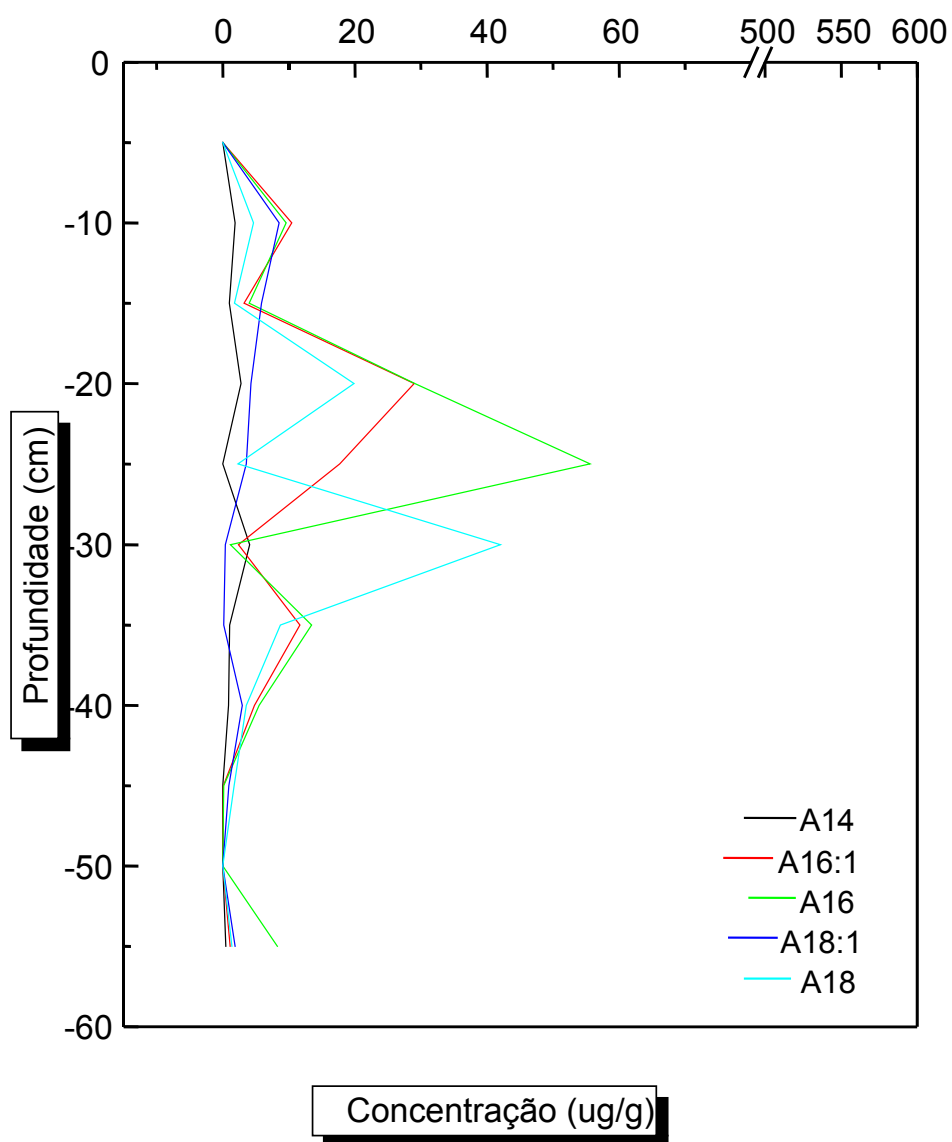
**FIGURA 16-** Cromatograma da amostra Lc2-5 (testemunho Lc2 com profundidade de 5 cm) com os picos dos compostos mostrados e identificados na **TABELA 6**.

**TABELA 6-** Compostos identificados nos sedimentos de superfície. Picos com base no testemunho Lc2.

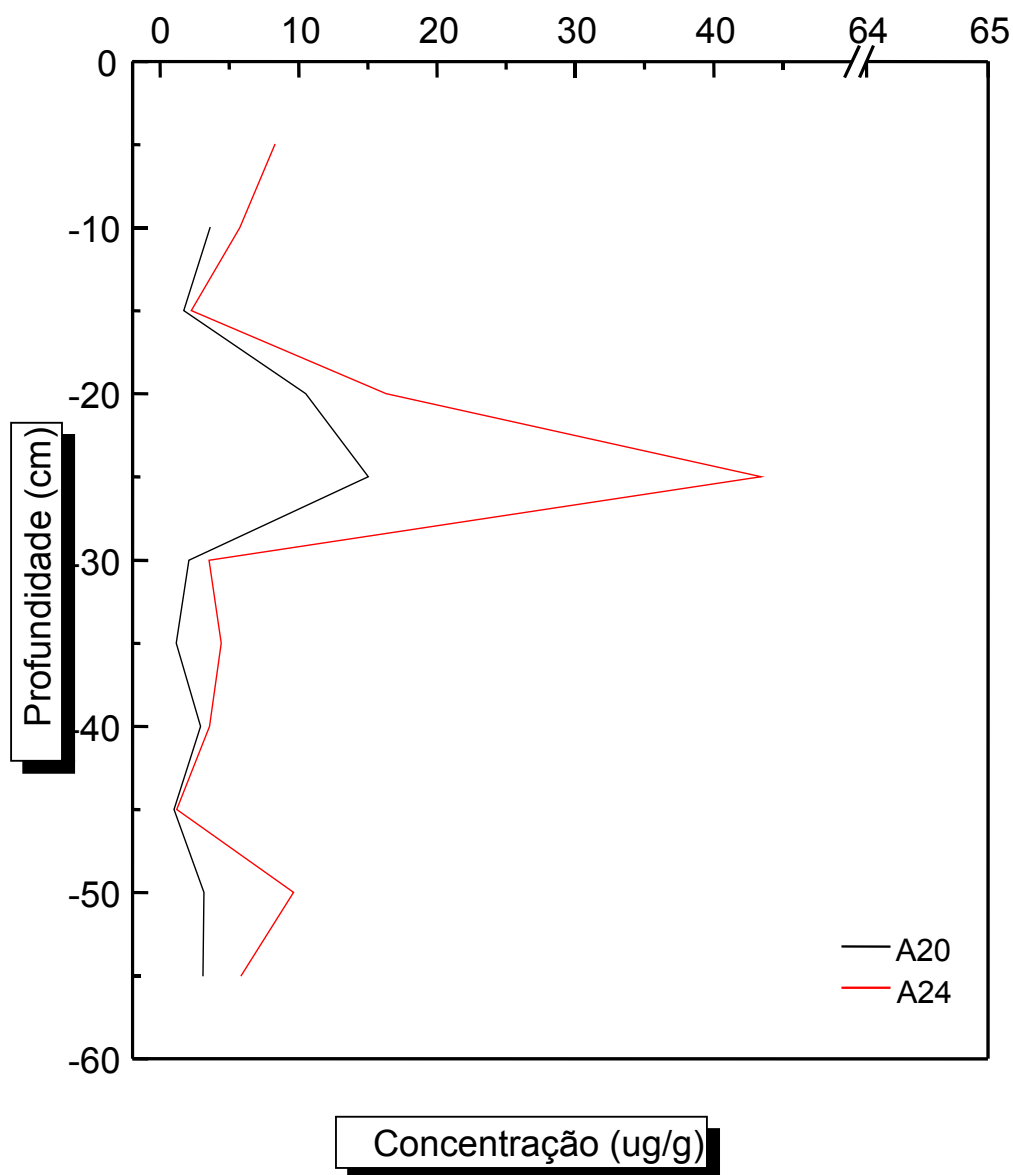
Picos (cromatograma)	Compostos	Maneira de identificação	Concentração
1	A <sub>14</sub>	a	2,25
2	A <sub>15</sub>	b	-
3	A <sub>16:1</sub>	a	9,06
4	A <sub>16</sub>	a	9,91
5	A <sub>17</sub>	b	-
6	S <sub>8</sub>	a	-
7	A <sub>18:1</sub>	a	43,26
8	A <sub>18</sub>	a	58,01
9	A <sub>20</sub>	a	4,07
10	A <sub>22</sub>	a	37,78
11	A <sub>24</sub>	a	8,29
12	C <sub>29</sub>	b	30,28
13	A <sub>26</sub>	b	8,68
14	C <sub>31</sub>	b	3,26
15	A <sub>28</sub>	b	6,68
16	A <sub>30</sub>	b	4,46
17	A <sub>32</sub>	b	1,88

a- Consulta à biblioteca do espectômetro de massas.

b- Identificação com base na interpretação do espectro de massas e tempo de retenção relativo.

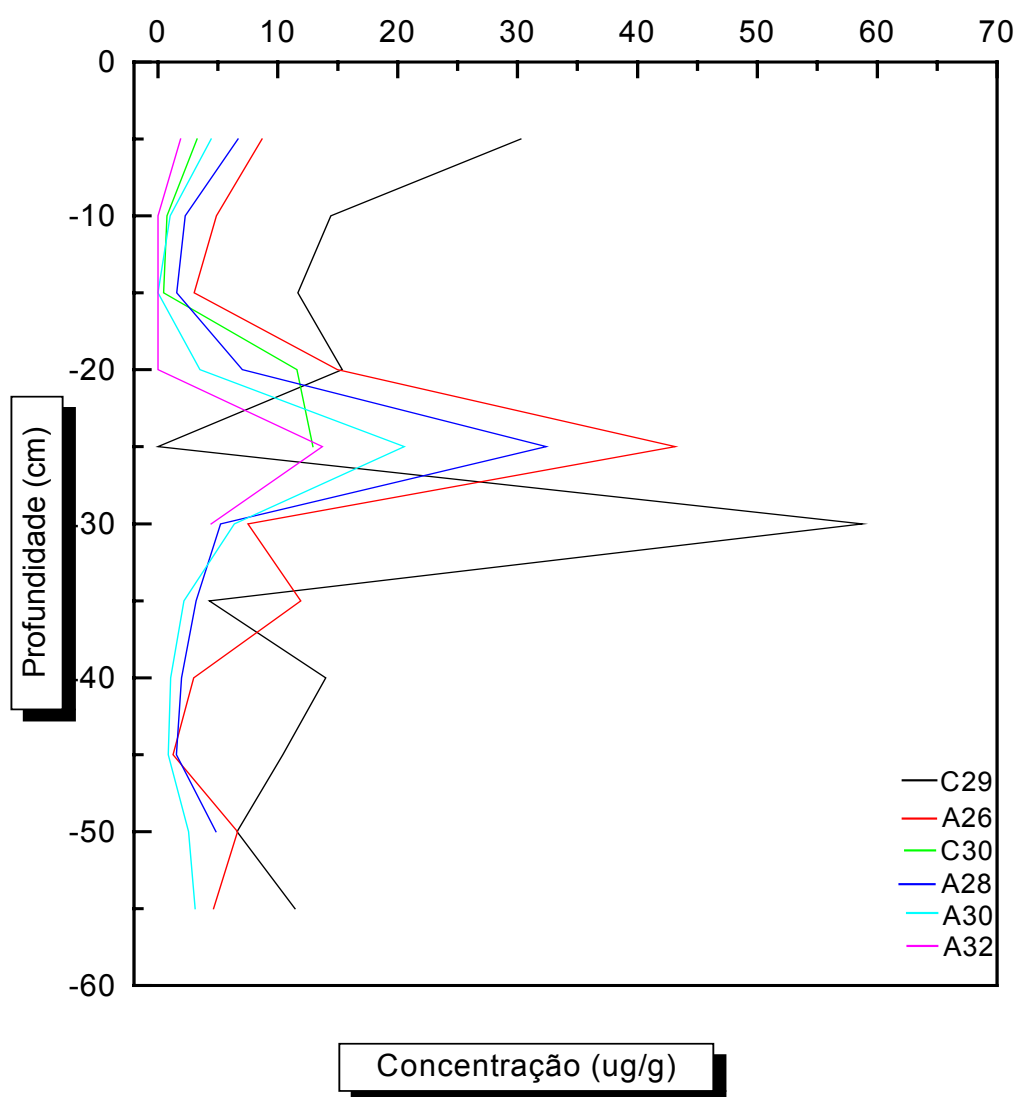


**FIGURA 17-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos A<sub>14</sub>, A<sub>16:1</sub>, A<sub>16</sub>, A<sub>18:1</sub> e A<sub>18</sub> (μg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

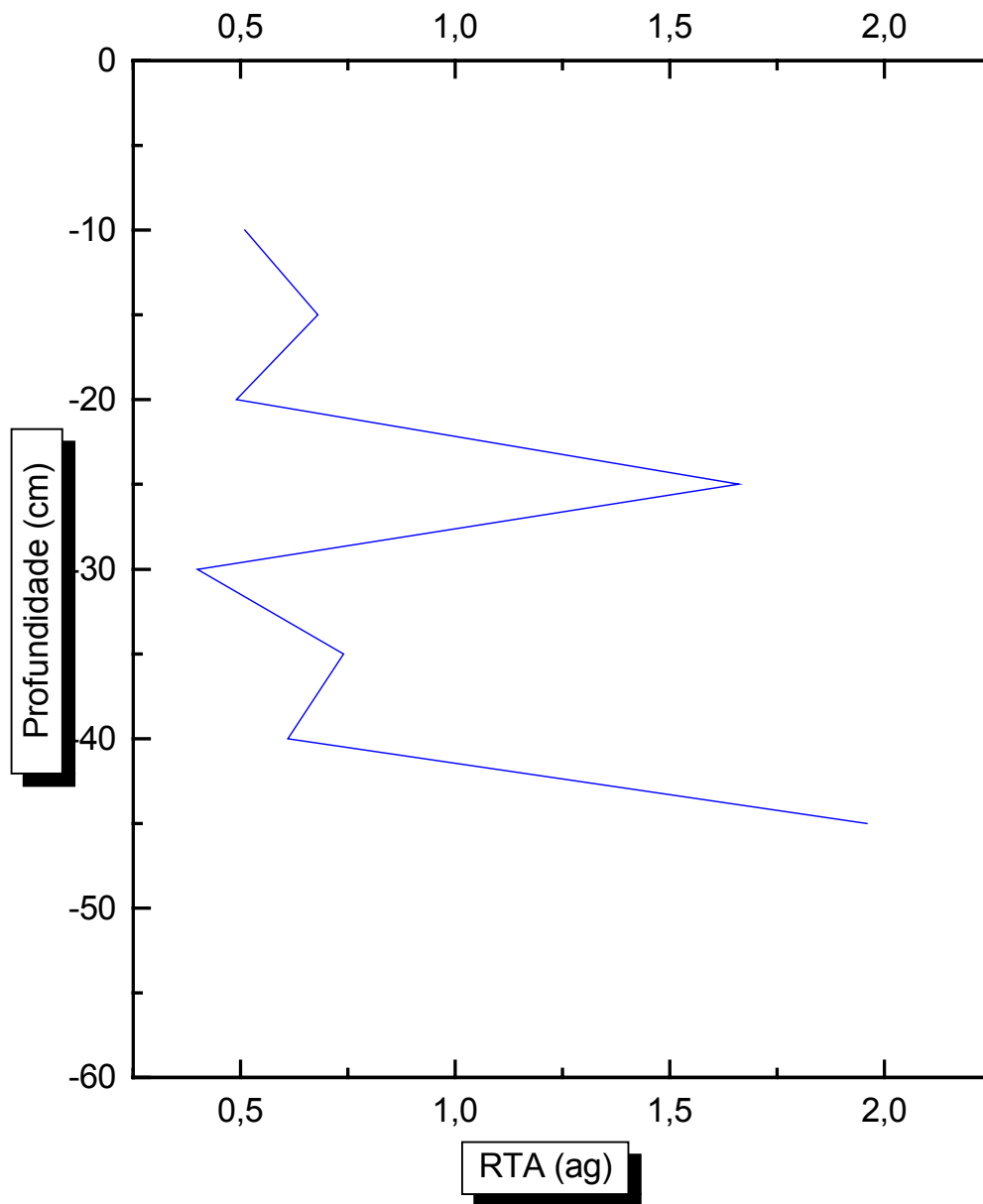


**FIGURA 18-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub> e A<sub>24</sub> (μg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

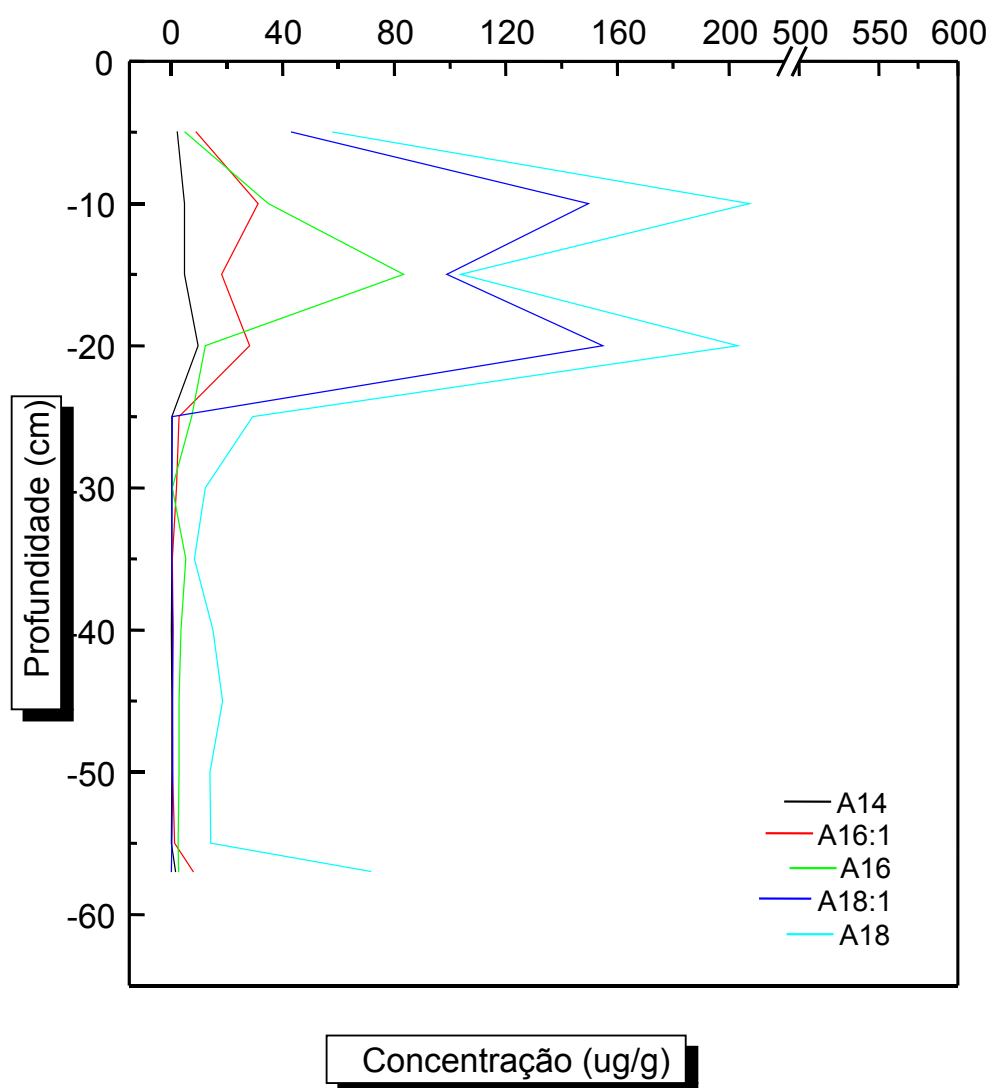




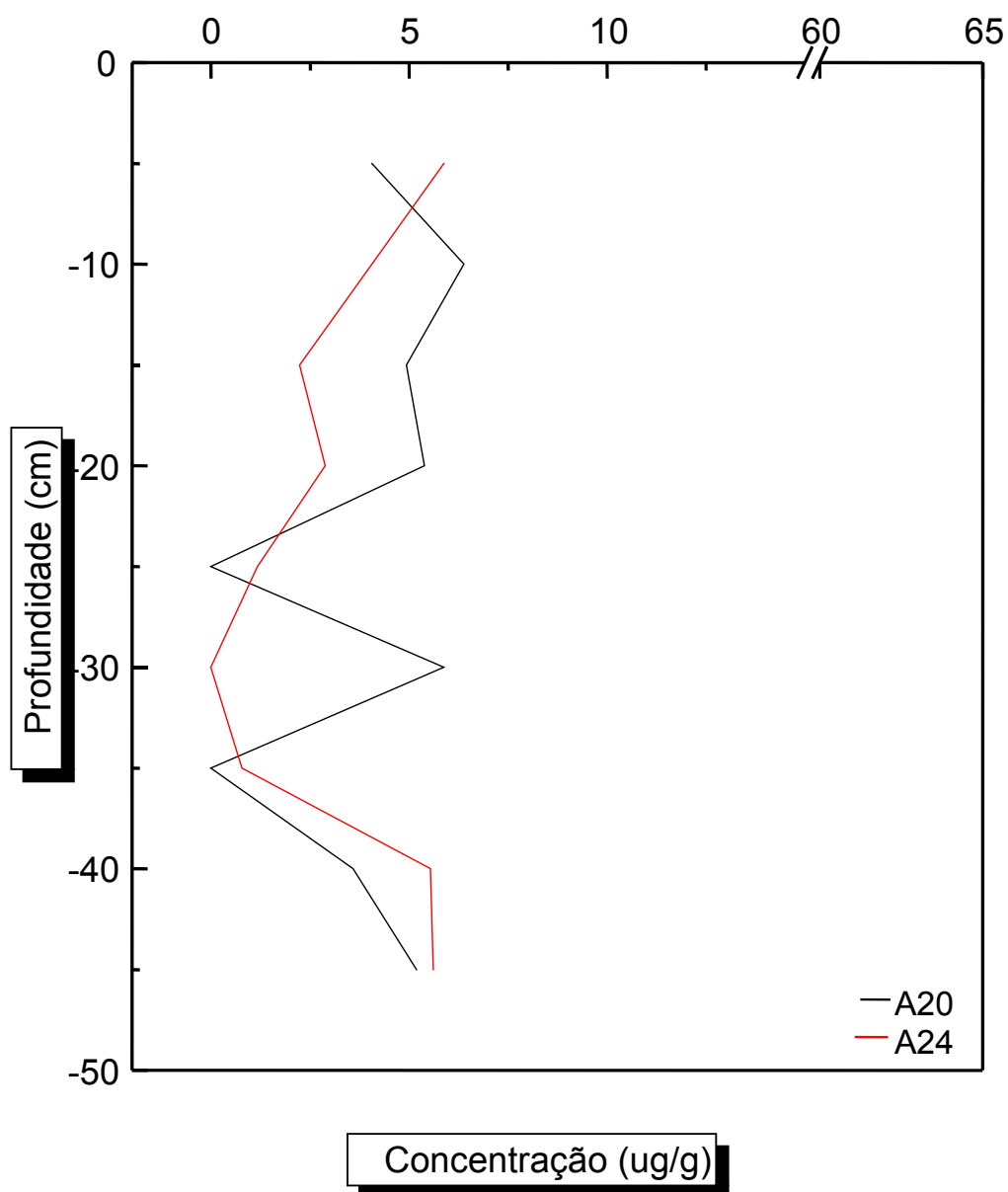
**FIGURA 19-** Perfil do testemunho Lc1 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> e A<sub>32</sub> e os hidrocarbonetos C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub> ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



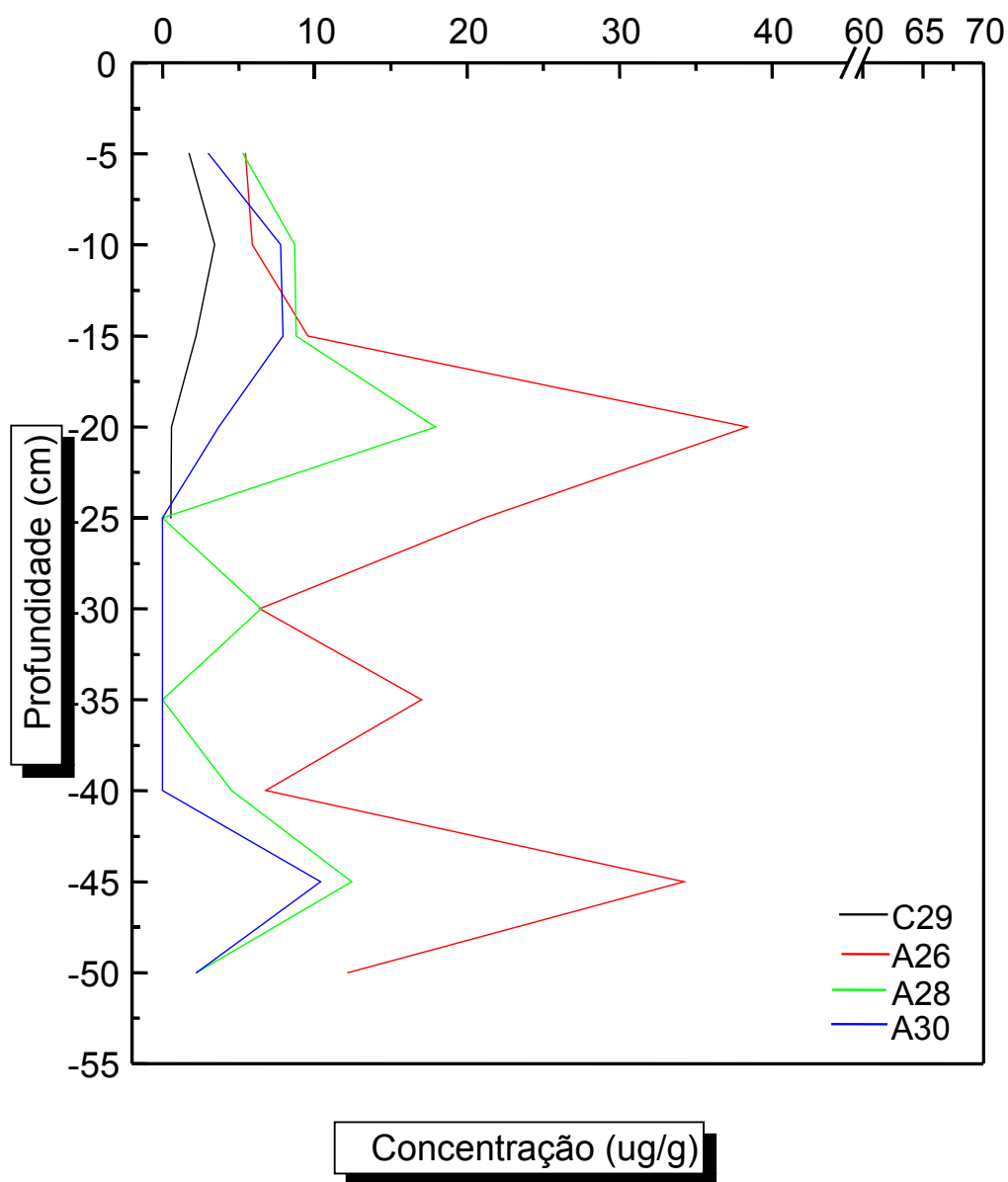
**FIGURA 20-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc1.



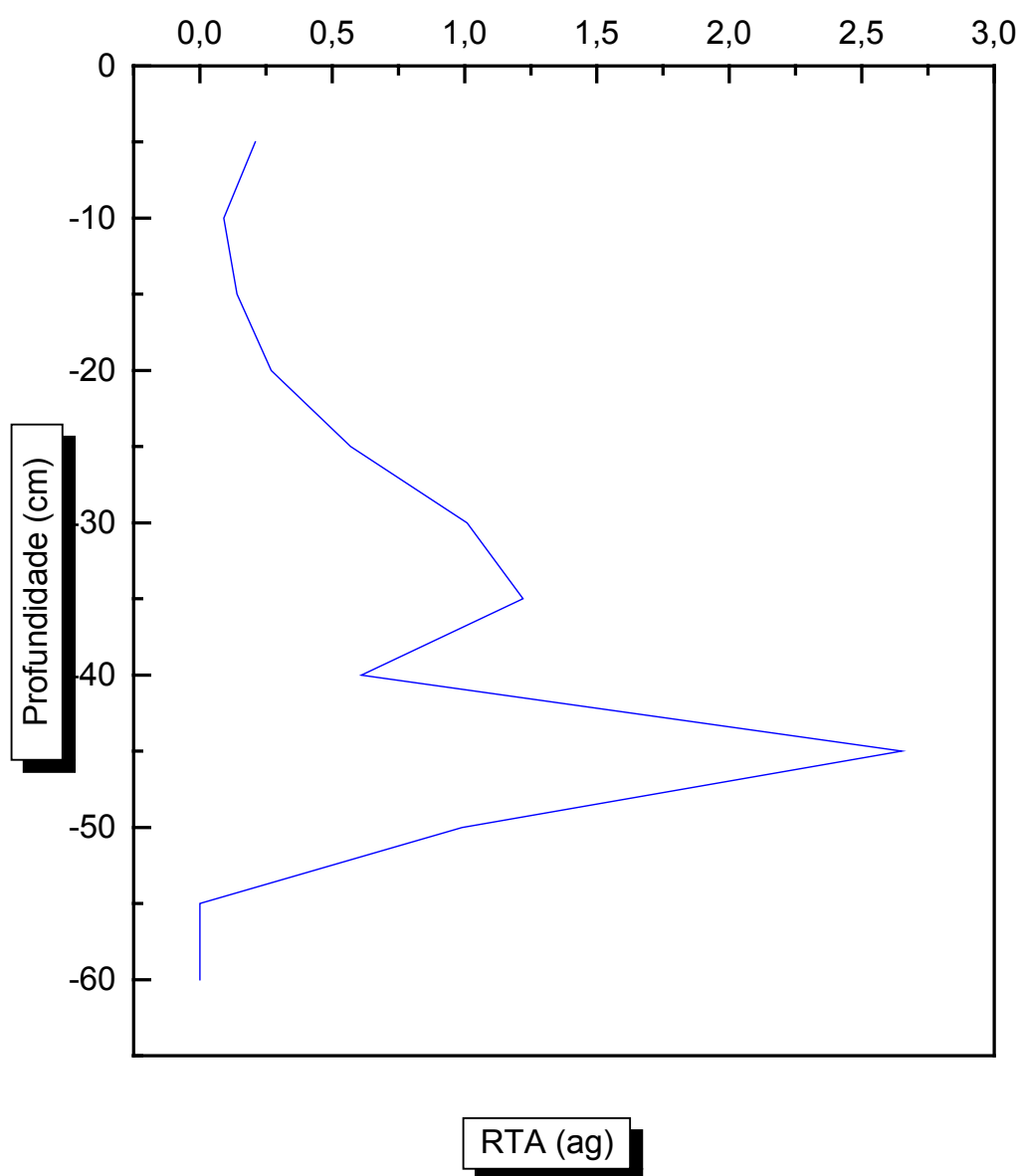
**FIGURA 21-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



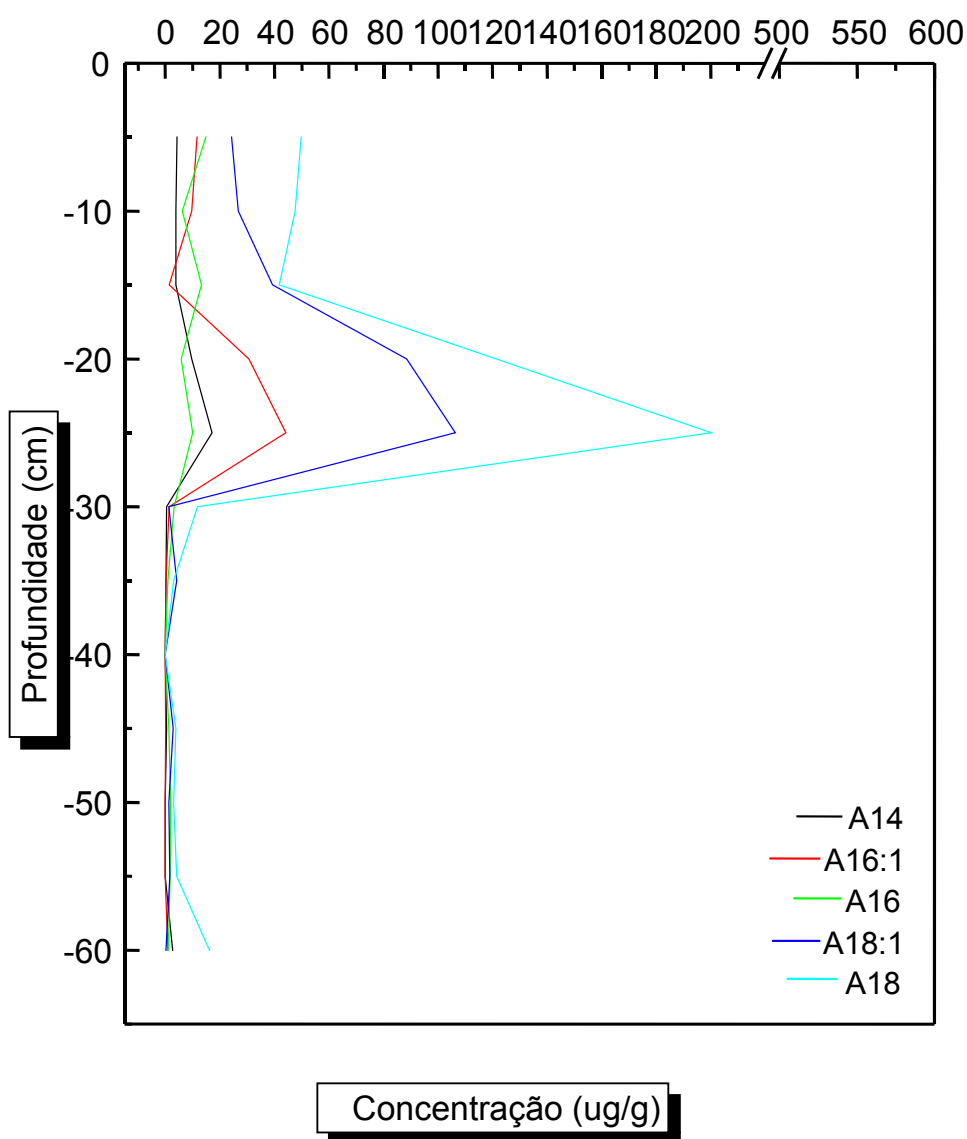
**FIGURA 22-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub> e A<sub>24</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



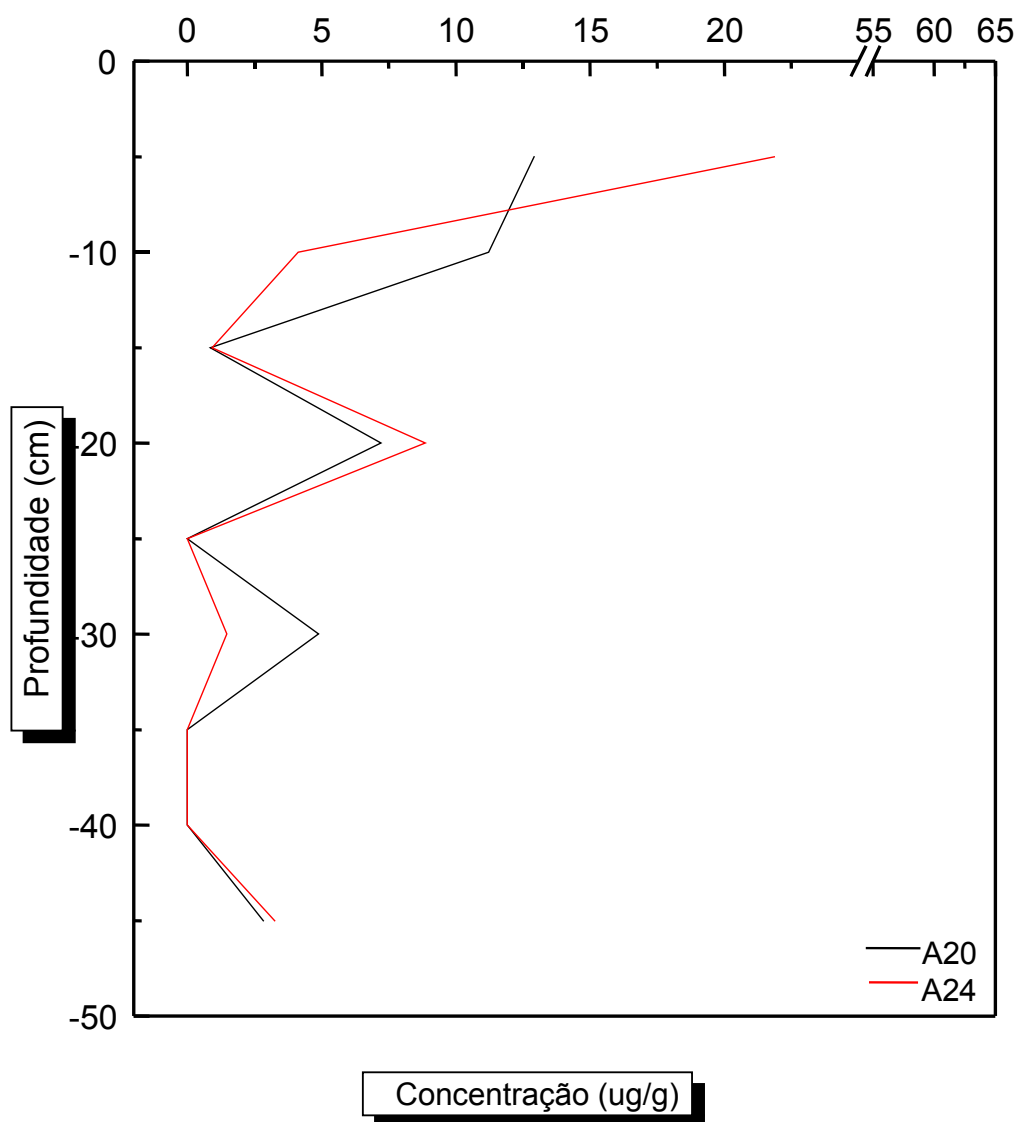
**FIGURA 23-** Perfil do testemunho Lc2 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> e A<sub>32</sub> e o hidrocarboneto C<sub>29</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



**FIGURA 24-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc2.

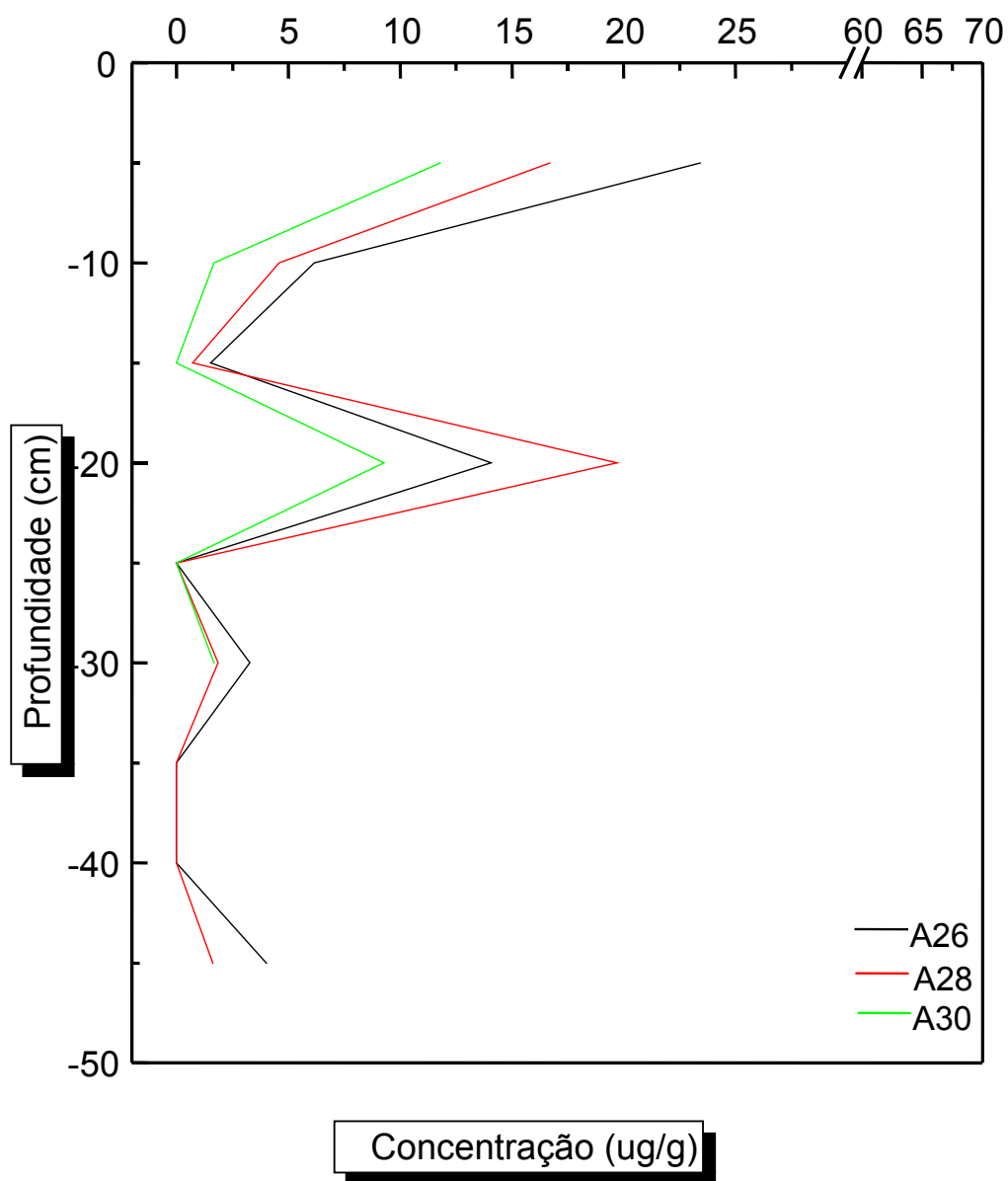


**FIGURA 25-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$  ( $\mu\text{g/g}$  de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

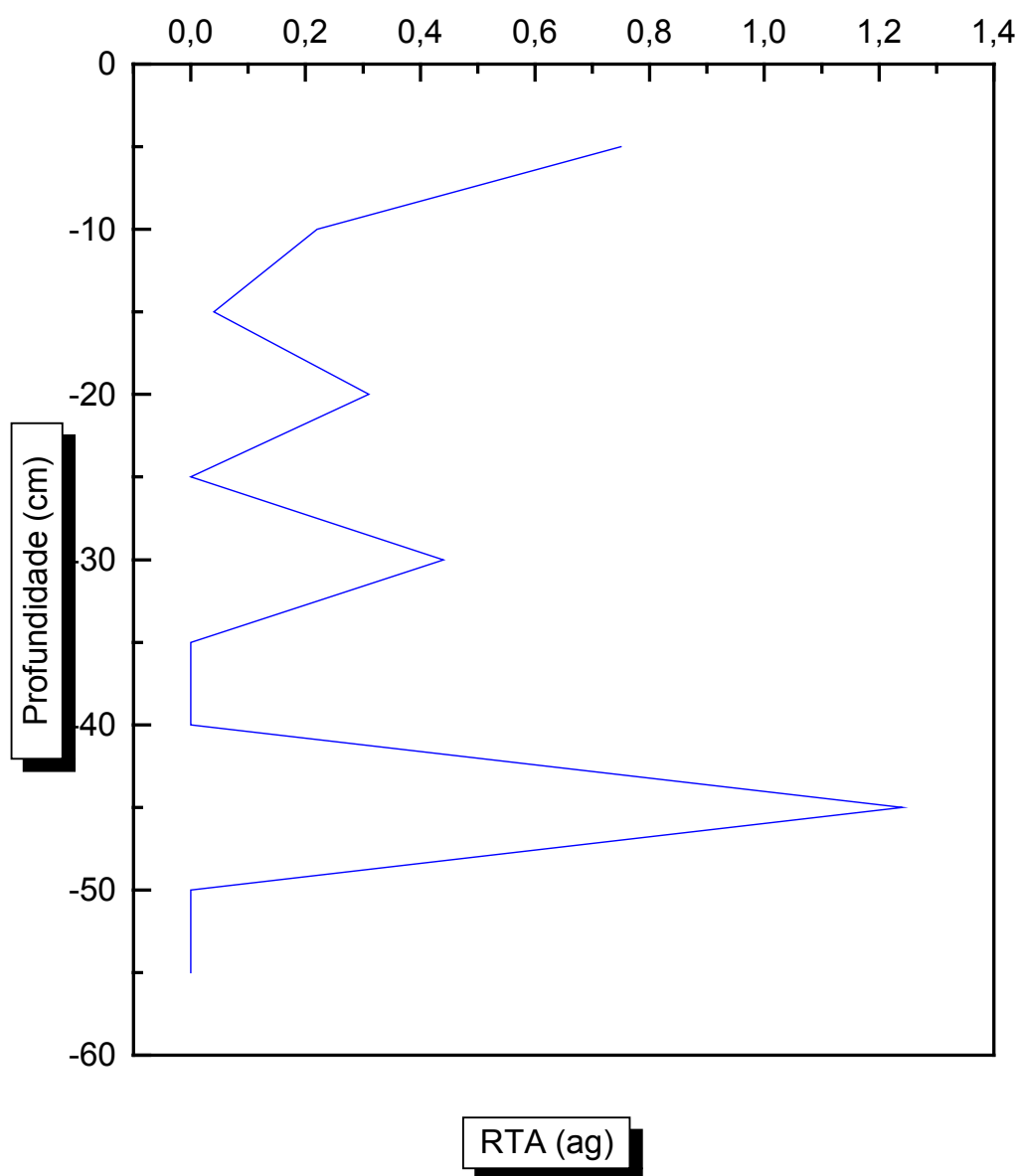


**FIGURA 26-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub> e A<sub>24</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

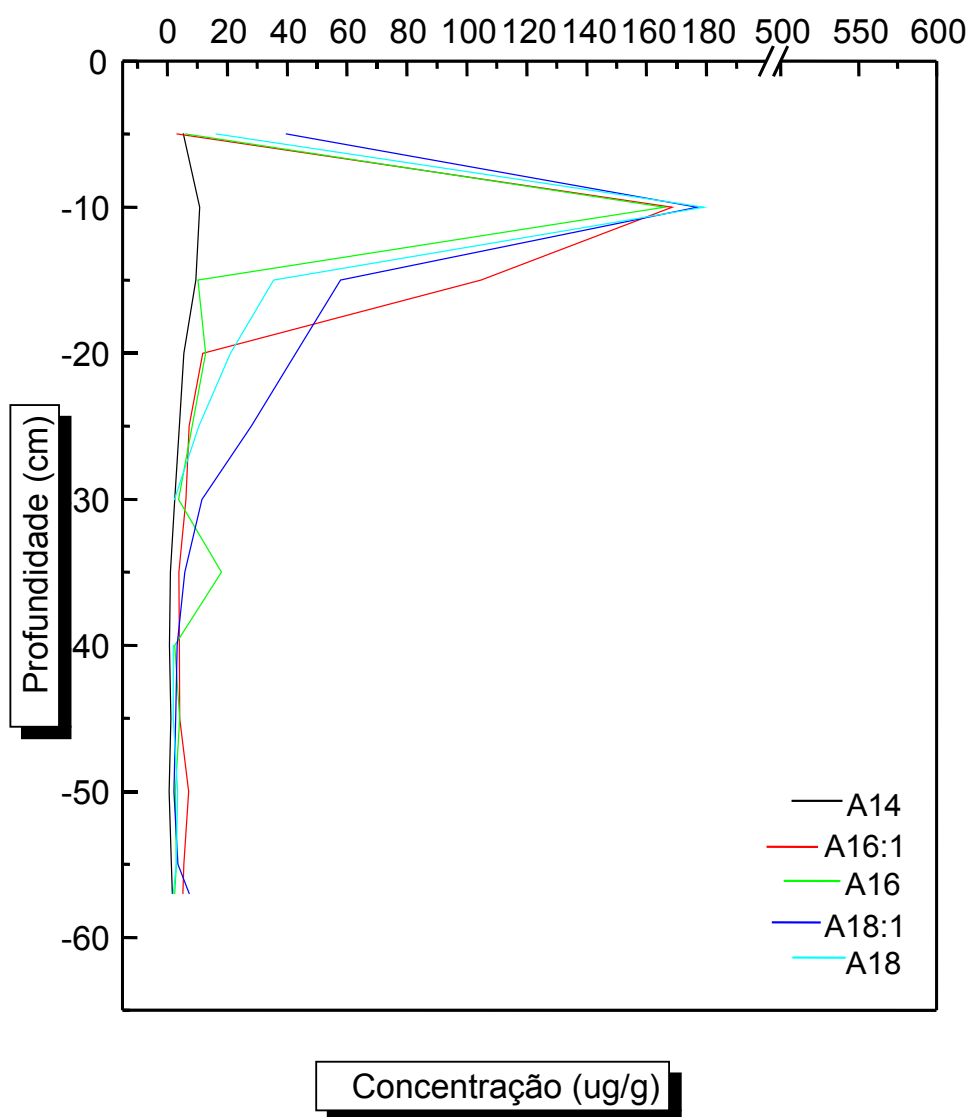




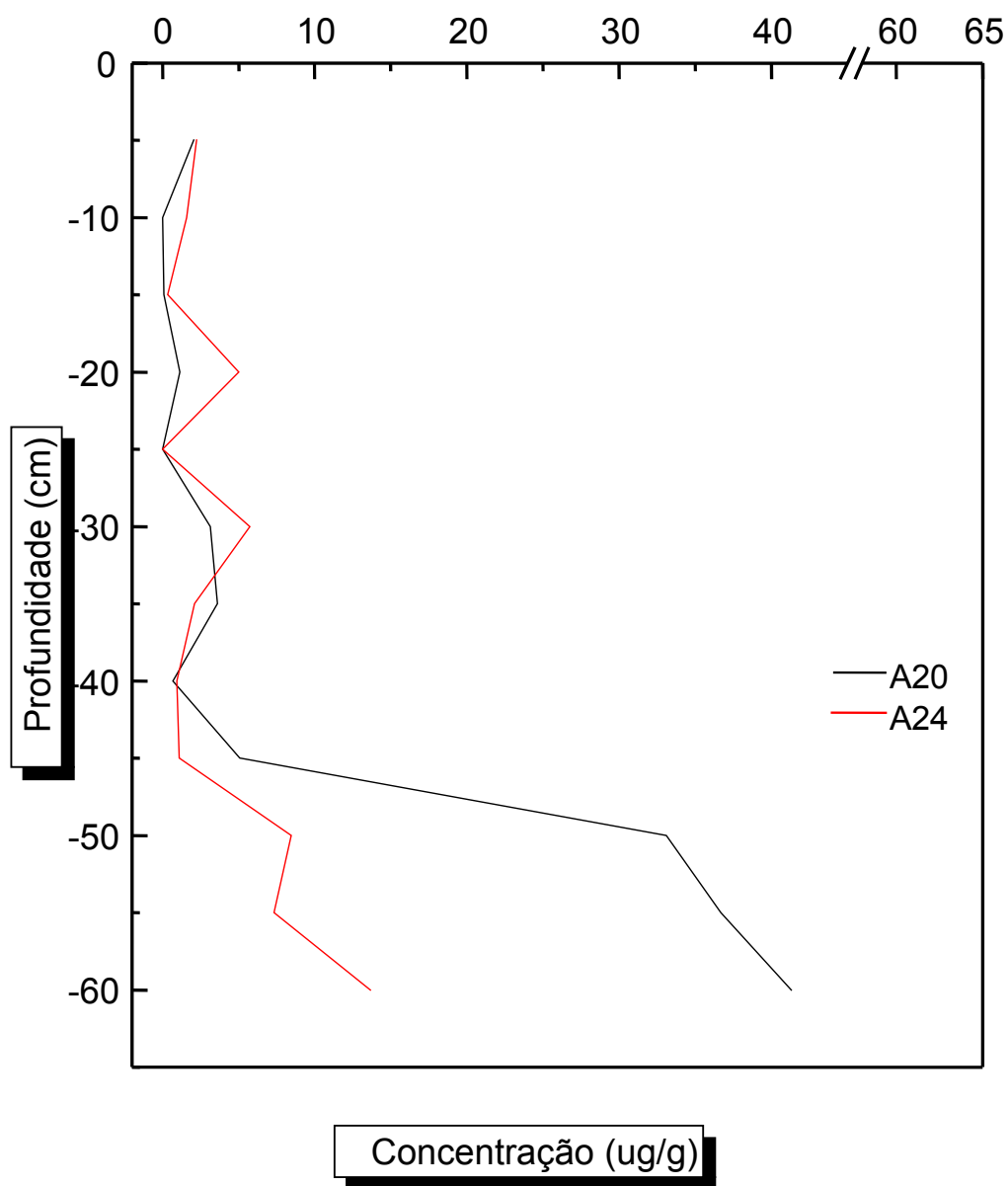
**FIGURA 27-** Perfil do testemunho Lc3 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



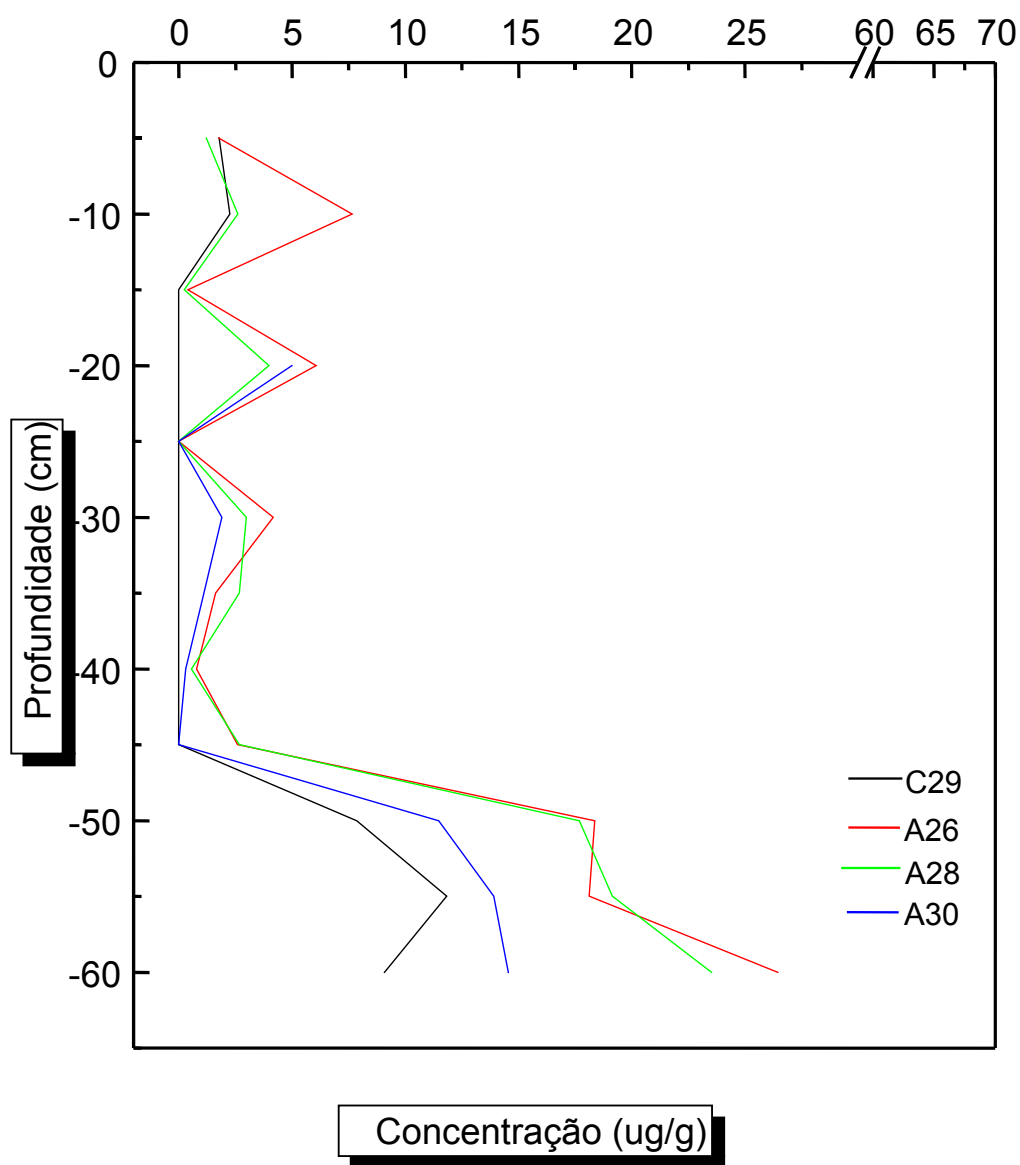
**FIGURA 28-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc3.



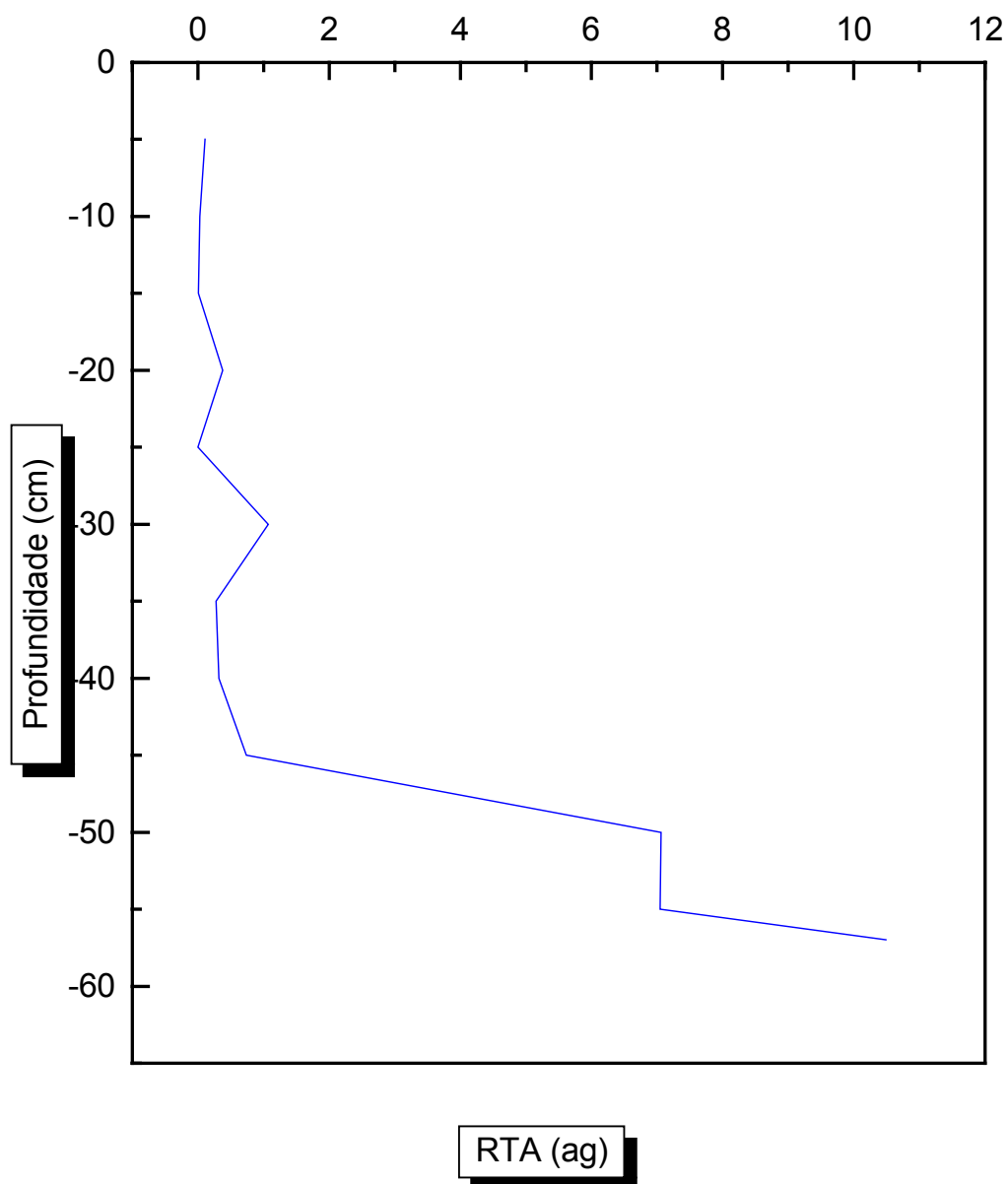
**FIGURA 29-** Perfil do testemunho Lc4 com os ácidos carboxílicos A<sub>14</sub>, A<sub>16:1</sub>, A<sub>16</sub>, A<sub>18:1</sub> e A<sub>18</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



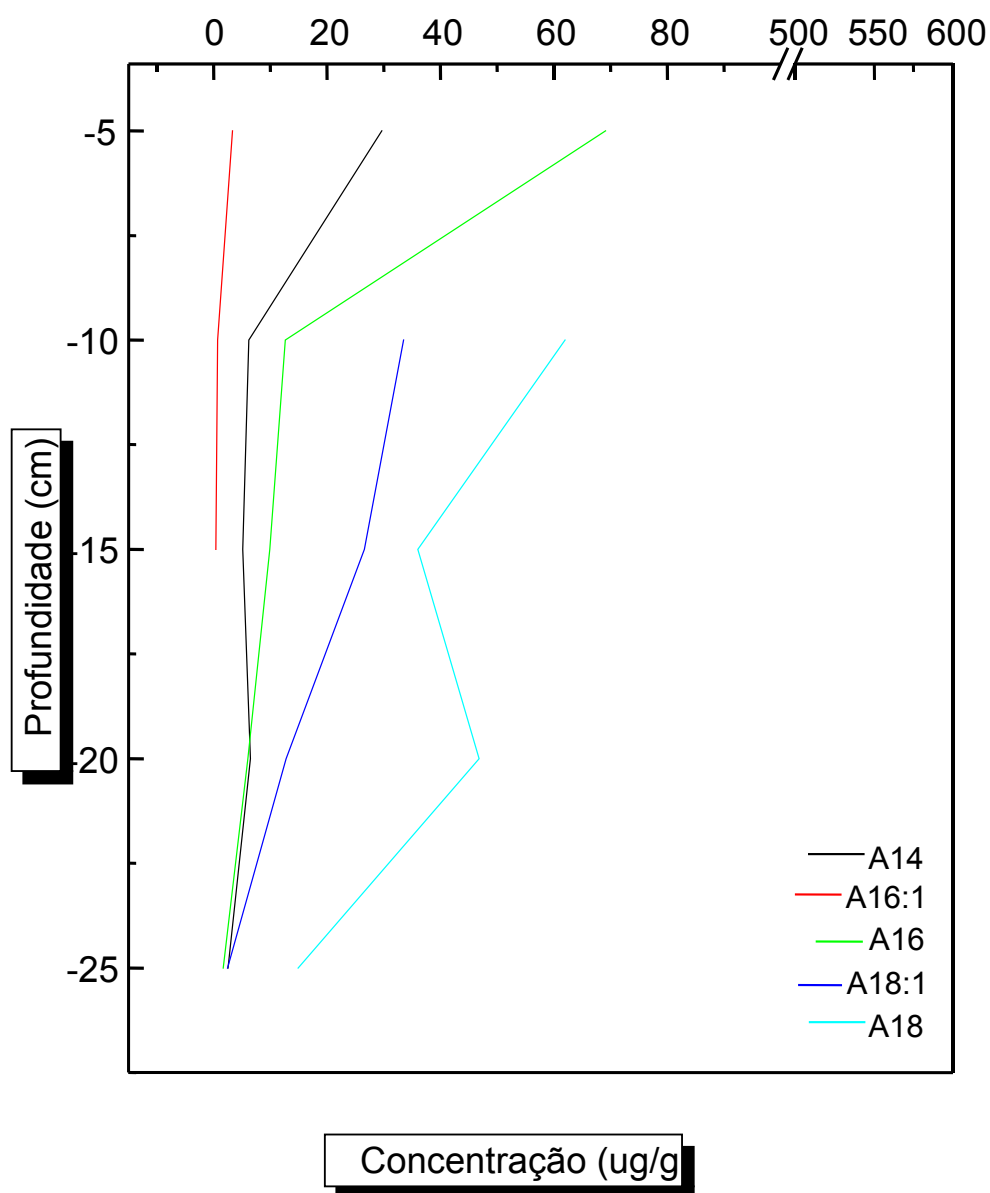
**FIGURA 30-** Perfil do testemunho Lc4 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub> e A<sub>24</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



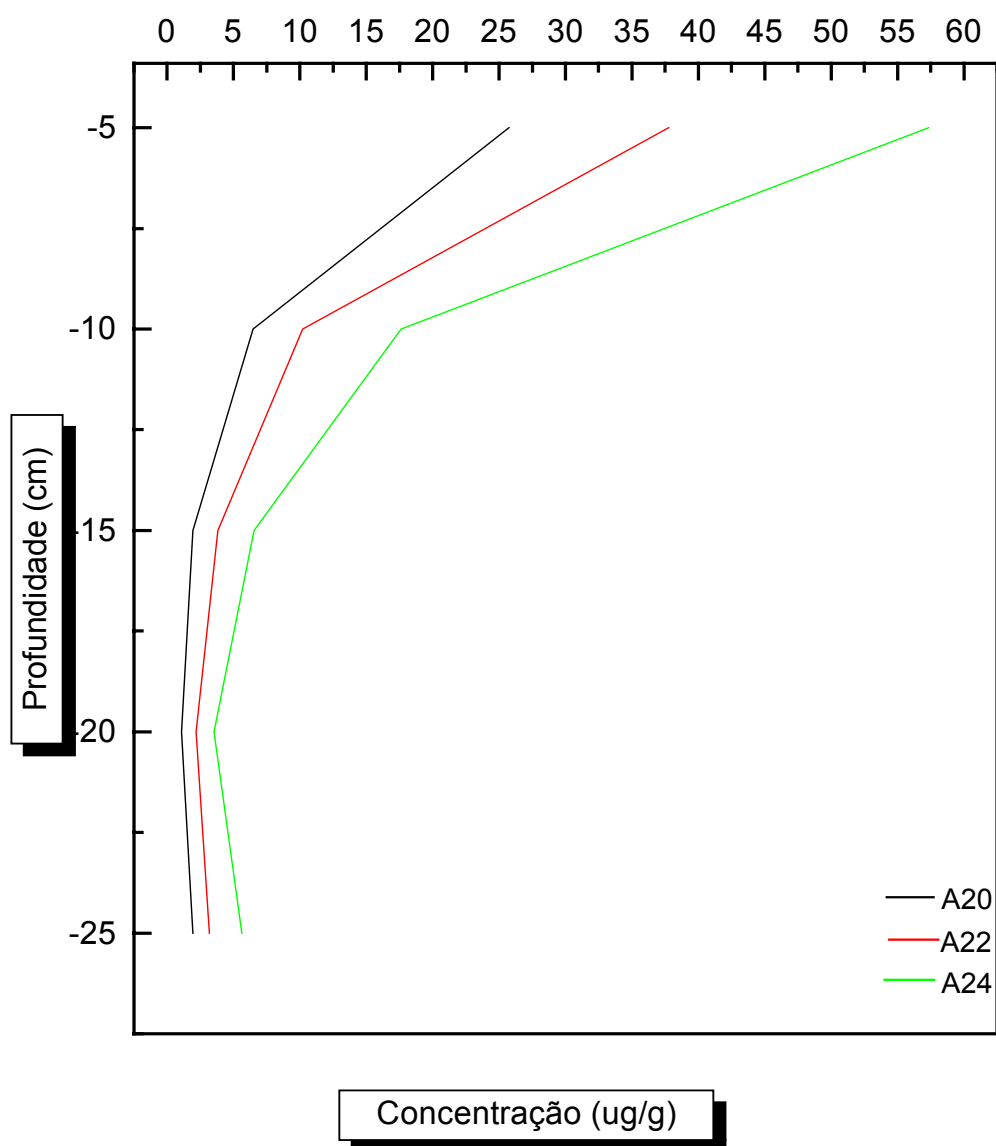
**FIGURA 31-** Perfil do testemunho Lc4 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> e A<sub>32</sub> e o hidrocarboneto C<sub>29</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



**FIGURA 32-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc4.

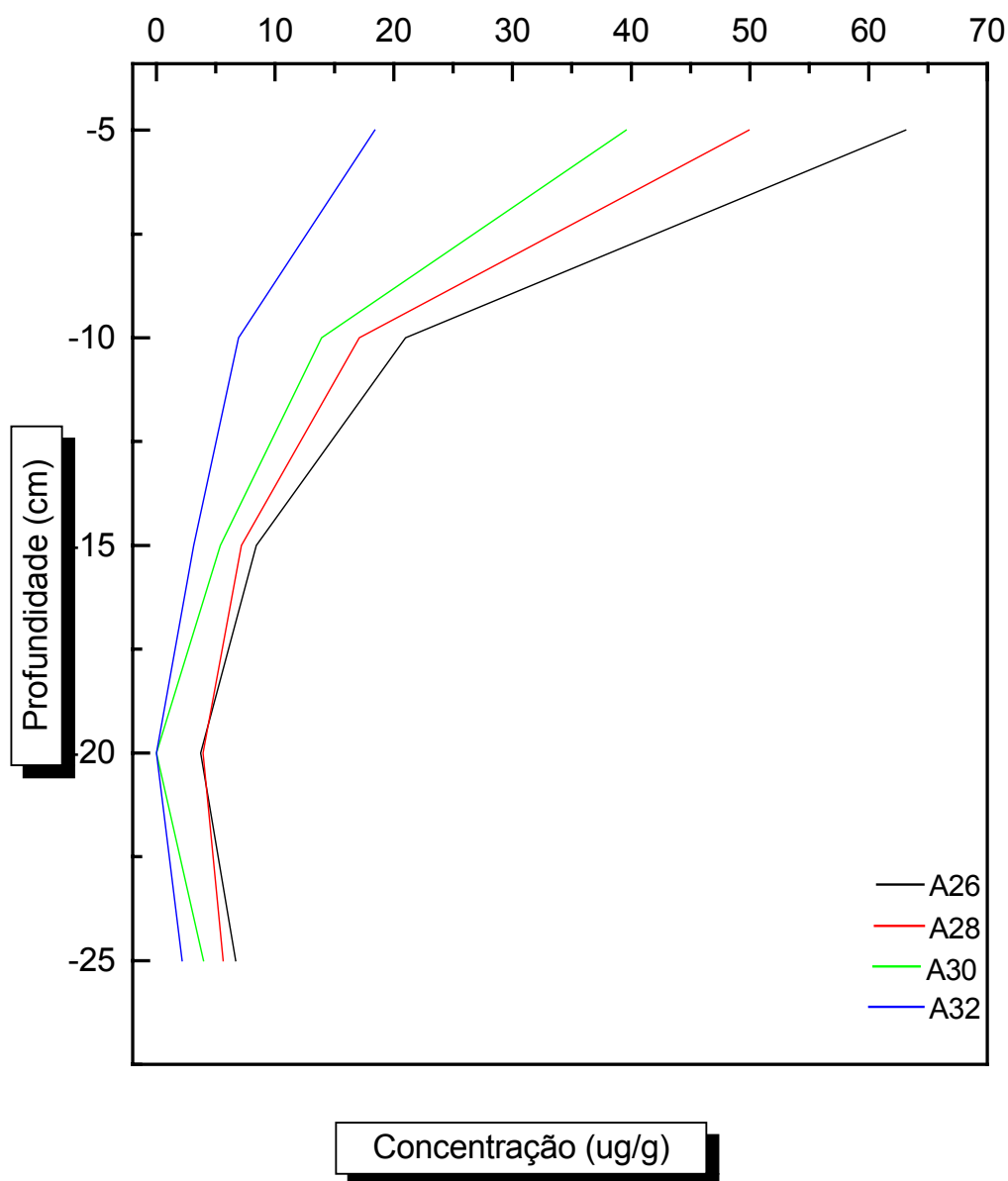


**FIGURA 33-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos A<sub>14</sub>, A<sub>16:1</sub>, A<sub>16</sub>, A<sub>18:1</sub> e A<sub>18</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

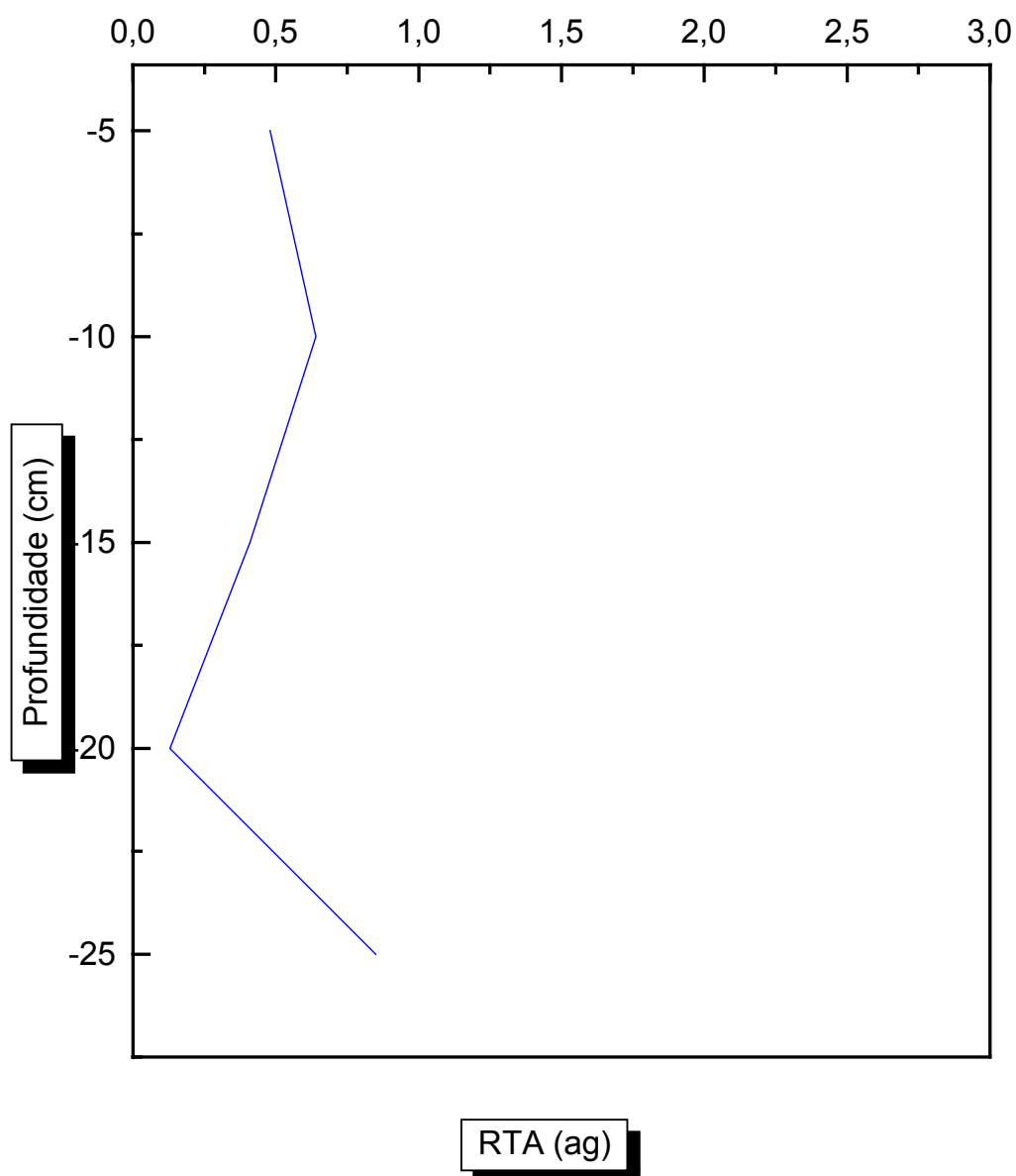


**FIGURA 34-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub>, A<sub>22</sub> e A<sub>24</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).

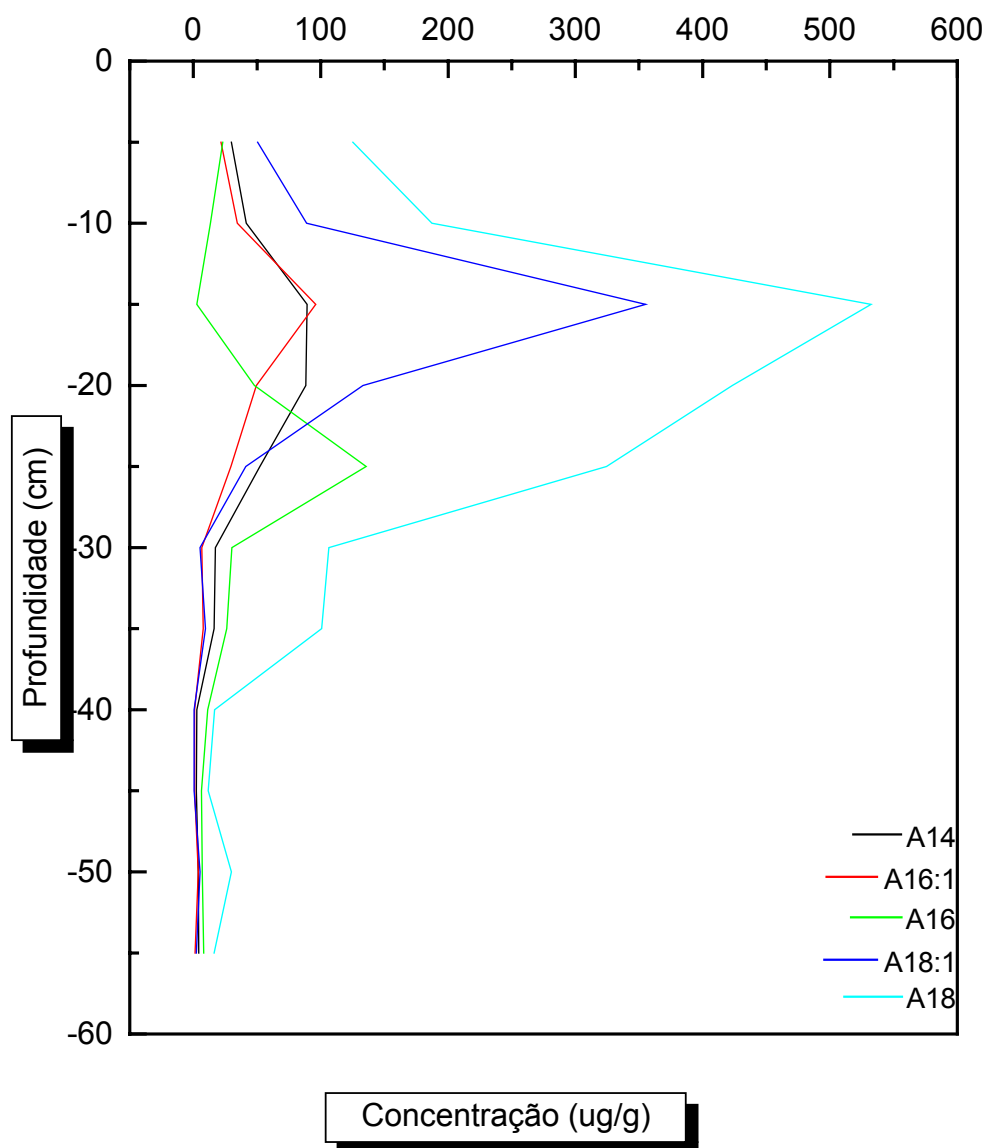




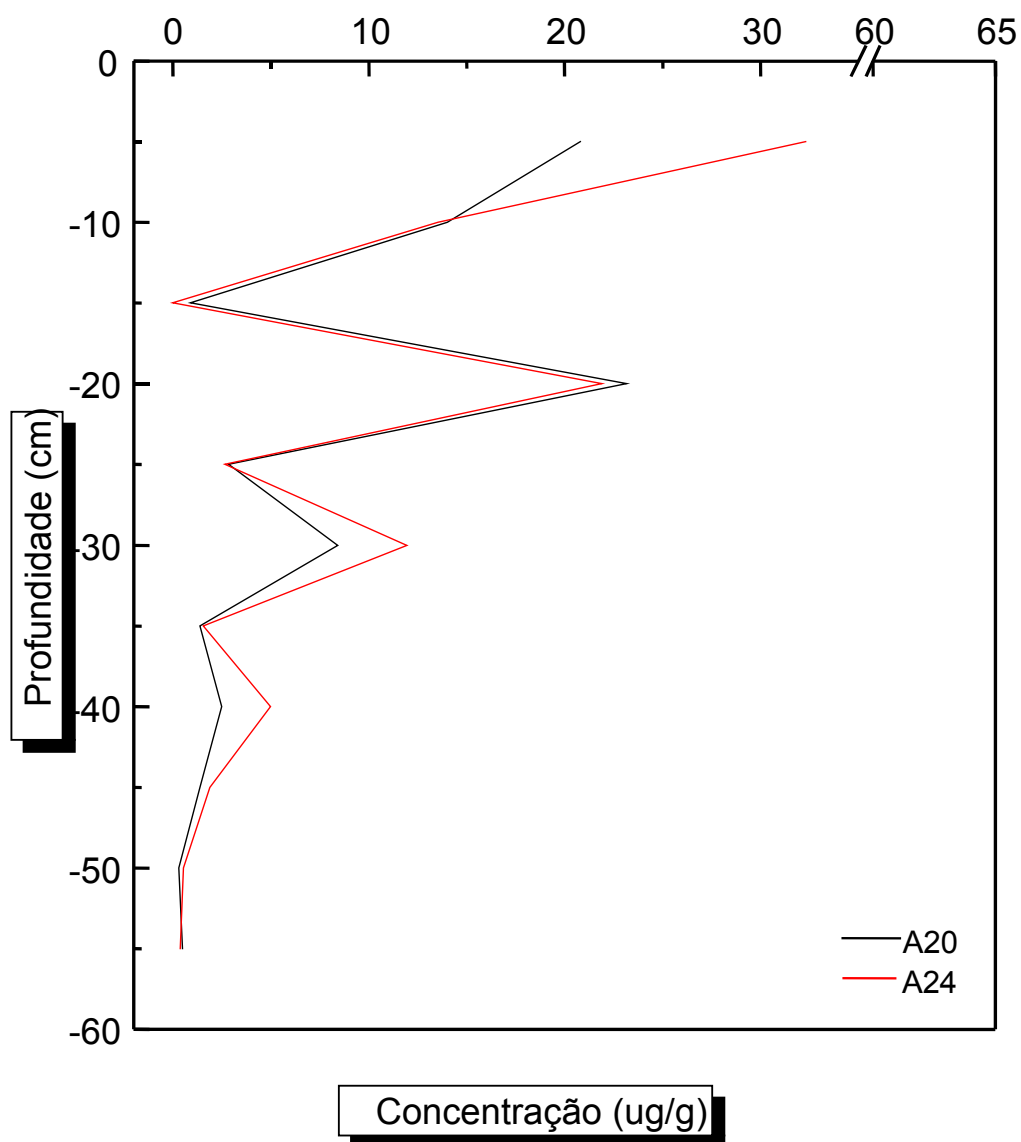
**FIGURA 35-** Perfil do testemunho Lc5 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> e A<sub>32</sub> e o hidrocarboneto C<sub>29</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



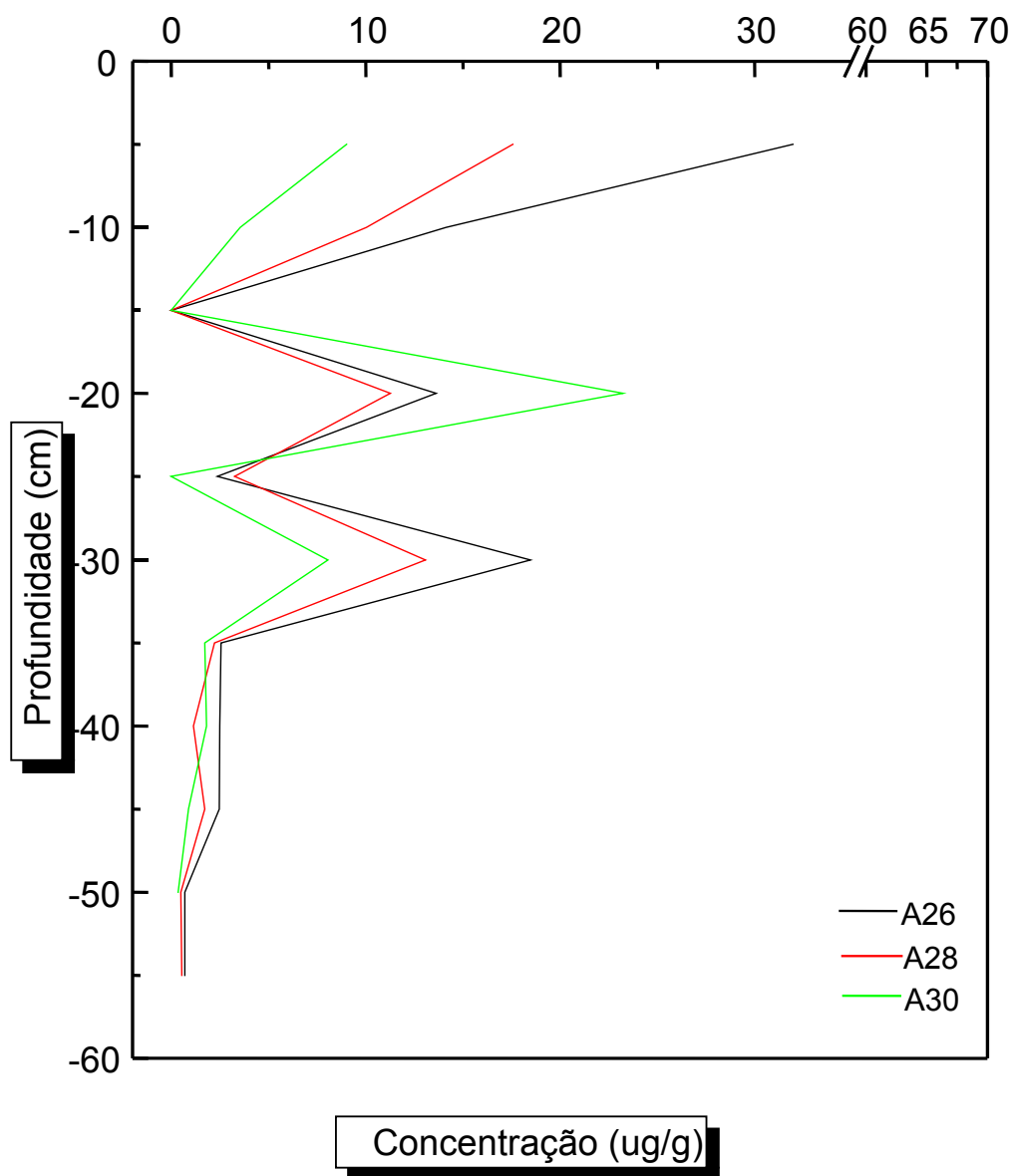
**FIGURA 36-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática (RTA<sub>AG</sub>) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc5.



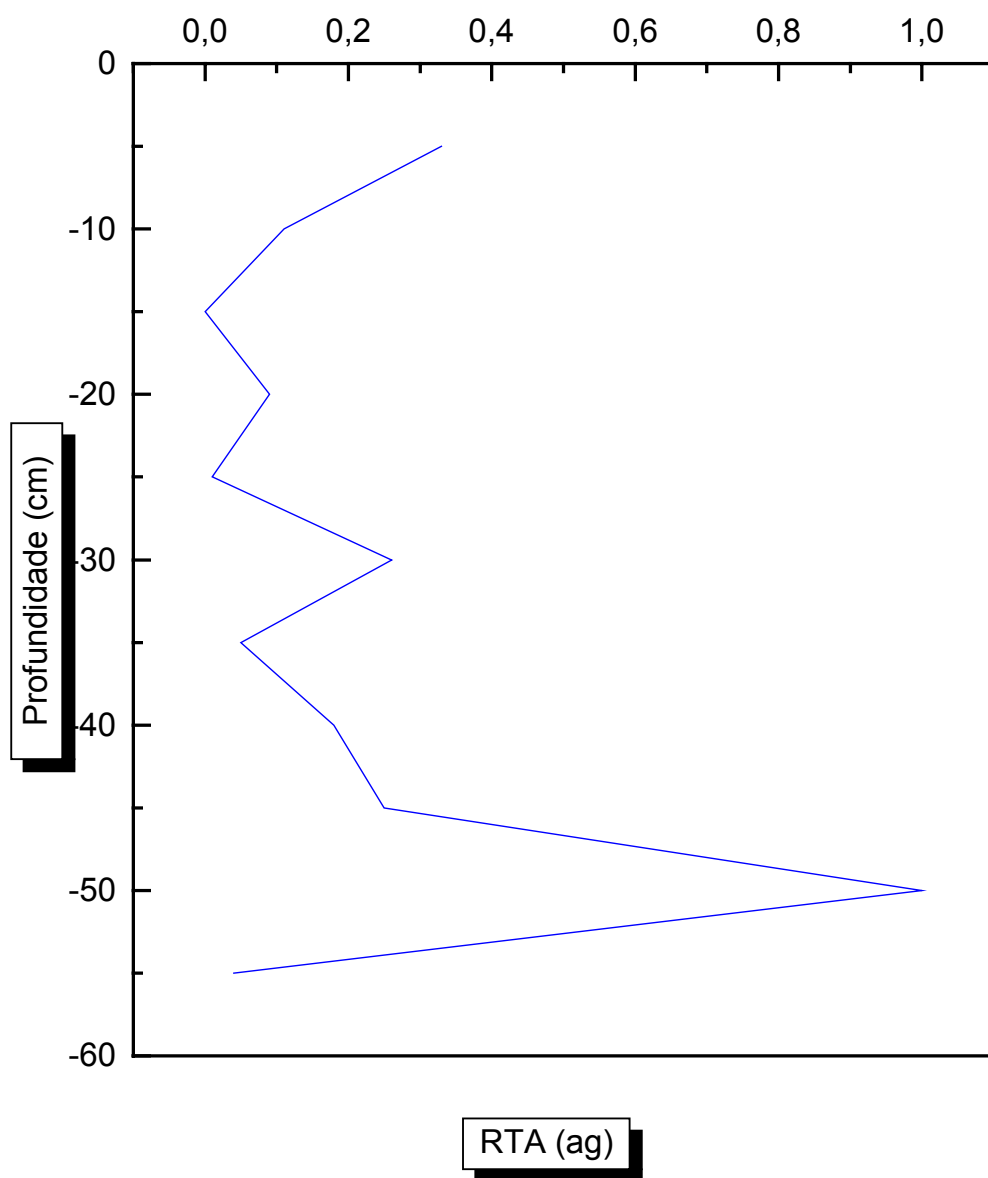
**FIGURA 37-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos A<sub>14</sub>, A<sub>16:1</sub>, A<sub>16</sub>, A<sub>18:1</sub> e A<sub>18</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



**FIGURA 38-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos A<sub>20</sub> e A<sub>24</sub> (µg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



**FIGURA 39-** Perfil do testemunho Lc6 com os ácidos carboxílicos A<sub>26</sub>, A<sub>28</sub>, A<sub>30</sub> e A<sub>32</sub> e o hidrocarboneto C<sub>29</sub> (μg/g de sedimento seco) em relação à profundidade do sedimento (cm).



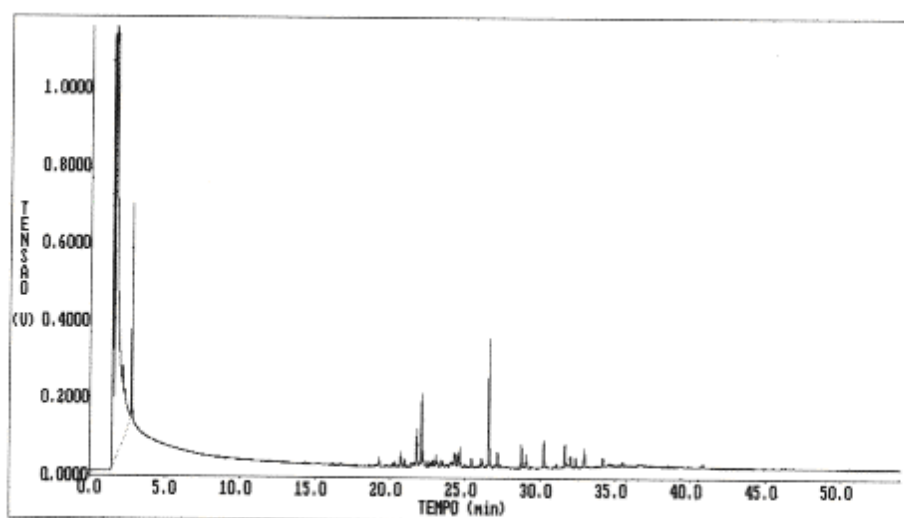
**FIGURA 40-** Razão dos ácidos de origem terrestre pelos de origem aquática ( $RTA_{AG}$ ) em função da profundidade em centímetros do testemunho Lc6.

A **TABELA 7** demonstra a quantidade de matéria orgânica (ácidos em  $\mu\text{g/g}$ ) de origem terrestre (At) e de origem aquática (Aa) para três intervalos de profundidade em todos os pontos coletados.

**TABELA 7-** Somatório das Concentrações dos Ácidos Aquáticos (Aa) e dos Ácidos Terrestres (At) em  $\mu\text{g/g}$  para três intervalos de profundidades.

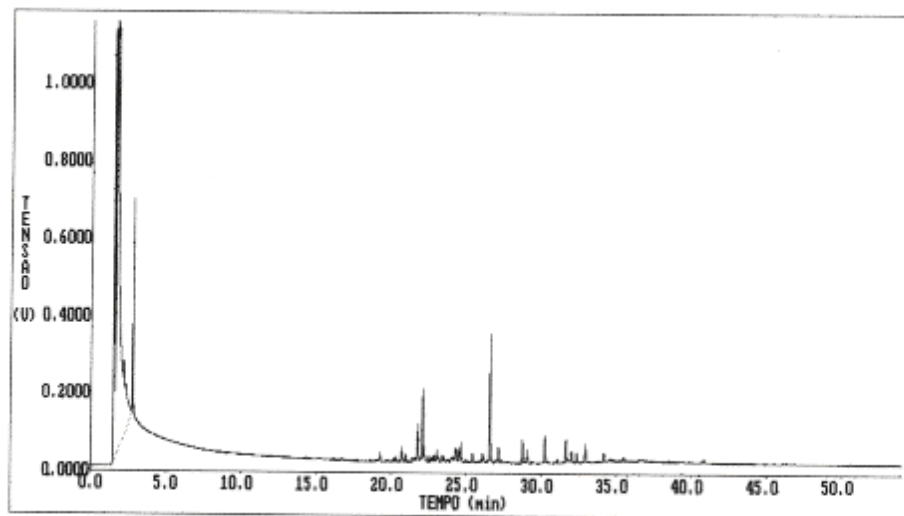
Testemunho		Intervalos de Profundidade (cm)		
		0-10	20-30	45-55
<b>Lc1</b>	Aa	16,13	105,22	10,09
	At	22,49	63,61	11,29
<b>Lc2</b>	Aa	312,14	49,85	33,74
	At	25,32	33,99	14,41
<b>Lc3</b>	Aa	126,61	242,73	10,85
	At	50,85	5,13	0
<b>Lc4</b>	Aa	383,61	31,19	13,99
	At	13,24	7,15	73,33
<b>Lc6</b>	Aa	450,54	666,32	69,61
	At	73,72	37,17	2,42

Os cromatogramas do testemunho Lc5 das profundidades 5, 10, 15, 20 e 25 cm, apresentados nas **FIGURAS 41, 42, 43, 44 e 45** respectivamente, mostram o decréscimo de matéria orgânica em relação ao aumento da profundidade.

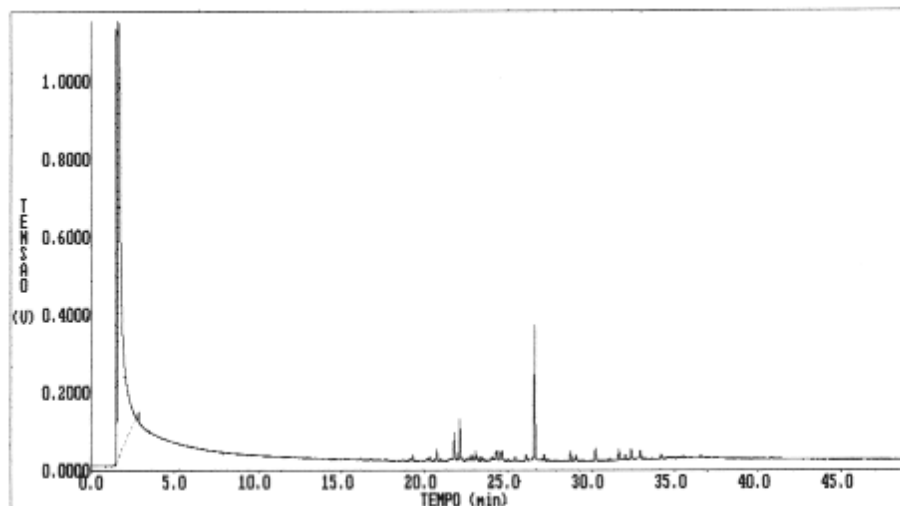


**FIGURA 41** - Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 5cm.

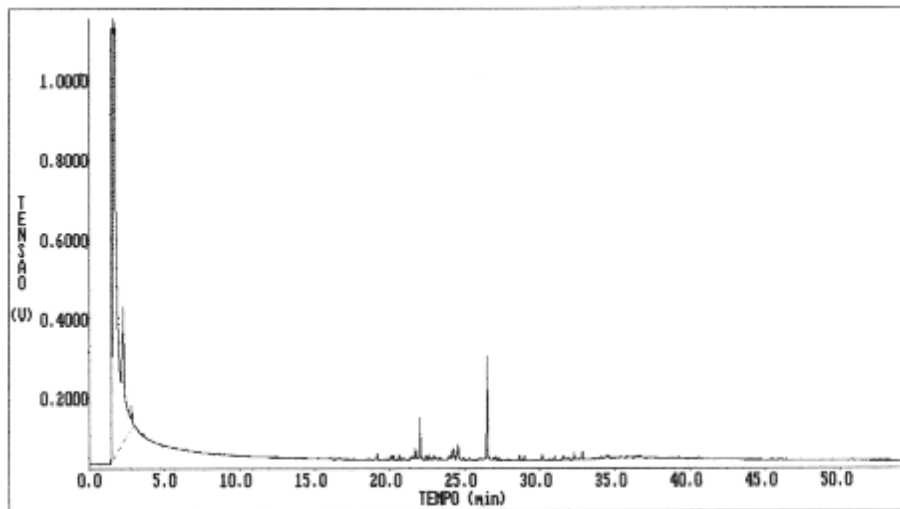




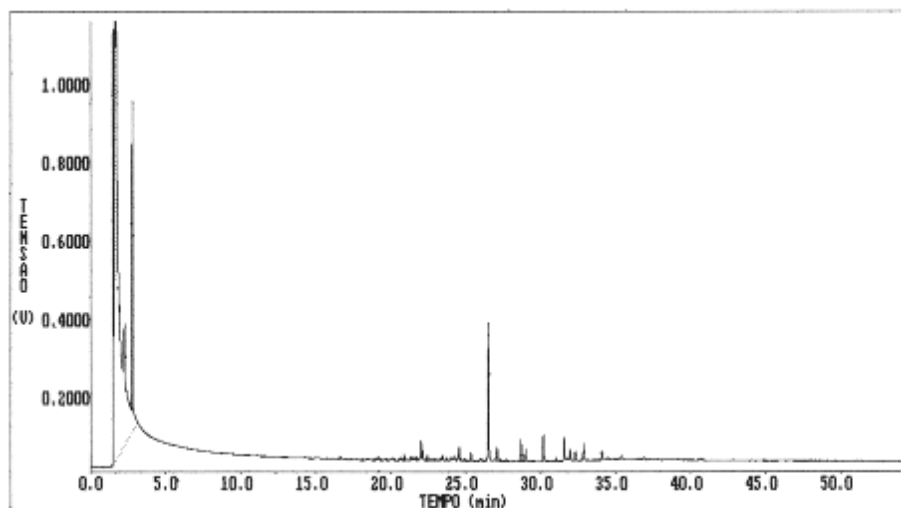
**FIGURA 42** - Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 10cm



**FIGURA 43-** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 15cm.



**FIGURA 44-** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 20cm.

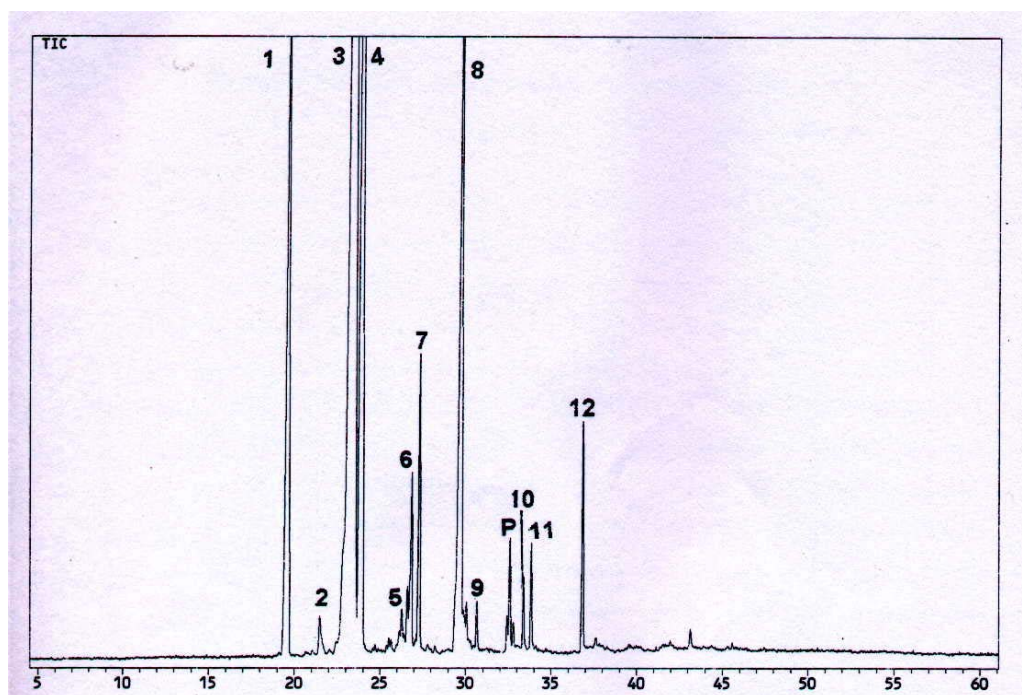


**FIGURA 45 -** Cromatograma do sedimento Lc5 com profundidade de 25cm.

## 2 – Algas

Na **FIGURA 46** mostra o cromatograma com os picos dos compostos identificados do extrato das algas, predominantemente diatomáceas, provenientes da Lagoa da Conceição e cultivadas conforme descrito na parte experimental. Na **TABELA 8** encontram-se os compostos apresentados na **FIGURA 46** com a concentração para eles calculada.

Em seguida, na **TABELA 9** estão os dados em percentual de carbono orgânico (%C), nitrogênio (%N) e hidrogênio (%H), respectivos às algas onde pode-se observar valores bastante altos em relação aqueles encontrados nos sedimentos.



**FIGURA 46-** Cromatograma do extrato de algas com os picos dos compostos mostrados na **TABELA 8**.

**TABELA 8-** Compostos presentes nas algas (diatomáceas)

Picos (Cromatograma)	Compostos	Concentração (µg/g)
1	A <sub>14</sub>	1487,07
2	A <sub>15</sub>	71,89
3	A <sub>16:1ω7</sub>	2347,44
4	A <sub>16</sub>	1472,71
5	A <sub>18:2</sub>	21,10
6	A <sub>18:1ω7</sub>	64,62
7	A <sub>18</sub>	150,28
8	A <sub>20:5</sub>	1395,96
9	A <sub>20</sub>	17,69
10	A <sub>22:6</sub>	80,61
11	A <sub>22</sub>	138,92
12	A <sub>24</sub>	338,51

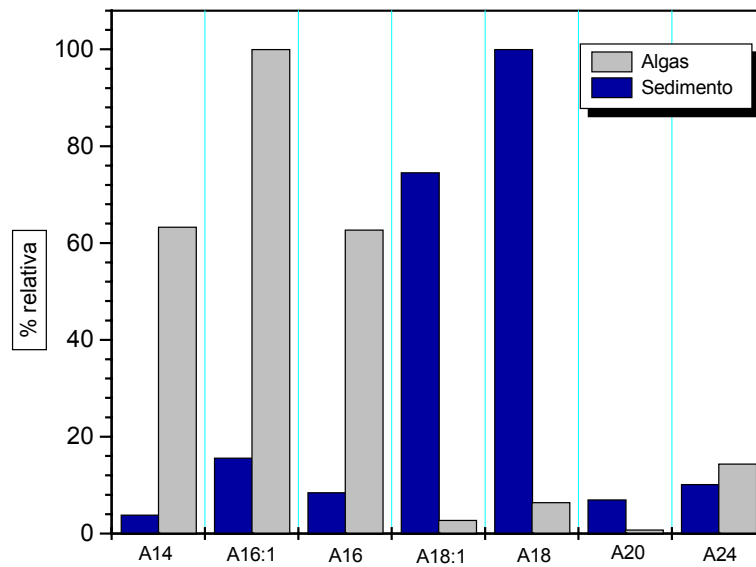
**TABELA 9-** Valores de Carbono orgânico ( C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) em porcentagem da análise feita das algas cultivadas.

C	21,24
H	4,29
N	3,99

A **TABELA 10** apresenta as porcentagens relativas de alguns compostos encontrados nas algas comparados aos mesmos compostos encontrados nos sedimentos de superfície.

**TABELA 10-** Porcentagens relativas de alguns ácidos encontrados em algas e em sedimentos de superfície.

Ácidos Identificados	% nas Algas	% nos Sedimentos
A <sub>14</sub>	63,35	3,88
A <sub>16:1ω7</sub>	100,00	15,62
A <sub>16</sub>	62,74	8,47
A <sub>18:1ω7</sub>	2,75	74,58
A <sub>18</sub>	6,41	100,00
A <sub>20</sub>	0,75	7,02
A <sub>22:6</sub>	3,43	-
A <sub>24</sub>	14,42	10,14



**FIGURA 47-** Histograma da porcentagem relativa de alguns ácidos encontrados nas algas e nos sedimentos.

## IV.2 - *Discussão*

### 1 - Sedimentos

De acordo com Wakeham (1989), a distribuição de biomarcadores em sedimentos pode dar informações sobre quais compostos são preservados inalterados e quais são produtos de diagênese.

Eglinton e colaboradores (1968) descreveram a ocorrência de ácidos graxos são encontrados como ésteres de lipídios e abundantemente distribuídos na natureza. Sua presença varia com a origem geológica, como por exemplo, para o petróleo, ligninas, sedimentos recentes e sedimentos antigos. Em sedimentos recentes de vários ambientes ( marinho ou não marinho, eutrófico ou oligotrófico, oxidante ou redutor ) existem algumas similaridades na distribuição de ácidos graxos saturados, com uma predominância de compostos com número par de carbonos. Estes compostos se dividem em dois grupos:  $A_{14}$  a  $A_{18}$  e de  $A_{24}$  a  $A_{28}$  (Matsuda e Koyama, 1977). Na **FIGURA 16** foi apresentado o cromatograma com os picos dos compostos identificados do testemunho Lc2. Observando os compostos mostrados na **TABELA 11**, podemos perceber uma grande semelhança com a distribuição descrita por Matsuda e Koyama (1977). Além dos ácidos citados acima, também foram identificados  $A_{17}$ ,  $A_{20}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e os hidrocarbonetos  $C_{29}$  e  $C_{31}$ .

Os compostos apresentados na **TABELA 11**, apesar dos dados terem sido tomados apenas do testemunho Lc2 (MAPA - **FIGURA 5**), são encontrados em todos os demais testemunhos, variando apenas a sua concentração. Pode-se perceber que a grande maioria dos

compostos encontrados são saturados. Wakeham (1995) sugere que uma vez as partículas produzidas pelos autótrofos, a matéria orgânica é retrabalhada pelas bactérias e zooplâncton heterótrofos, e aí ocorre a maior troca composicional para os ácidos graxos onde geralmente há uma redução na abundância preferencialmente dos compostos insaturados favorecendo assim a um aumento dos componentes saturados.

Comparando-se a quantidade de hidrocarbonetos encontrados em nosso estudo e os encontrados na literatura, como em Meyers e Takeuche (1978), constata-se que nos sedimentos da Lagoa da Conceição deve estar ocorrendo uma degradação preferencial dos hidrocarbonetos. Esta degradação pode ser provocada por organismos que vivem na interface sedimento-água, ou pelas condições químicas do fundo da lagoa, como ambiente anóxico.

Um outro composto interessante identificado no sedimento foi o enxofre molecular ( $S_8$ ). A disseminação do ciclo do enxofre é dirigido por uma combinação de processos redutores e oxidativos de bactérias. A redução que ocorre na respiração de bactérias anaeróbias com o  $SO_4^{2-}$  para  $H_2S$  tem sido intensamente estudado. O processo inverso, o de reoxidação do  $H_2S$ , é muito mais complexo e envolve vários possíveis intermediários como o tiosulfato e o enxofre molecular (Jørgensen, B. B., 1990). Isto sugere que a lagoa esteja passando por períodos de intensa anoxia e períodos onde ocorre o processo inverso promovendo assim a reoxidação de compostos como o encontrado.

Nas **FIGURAS 17, 21, 25, 29, 33 e 37**, que contêm os ácidos graxos de menor peso molecular como  $A_{14}$ ,  $A_{16:1}$ ,  $A_{16}$ ,  $A_{18:1}$  e  $A_{18}$ , observou-se uma diminuição da concentração com a profundidade. As curvas apresentam, a uma profundidade maior do que 10cm, um significativo aumento na sua concentração e em seguida volta a diminuir indo quase a zero. Farrington e Quinn (1973) sugerem que este



comportamento, no qual a concentração dos ácidos aumenta abaixo de 10cm, é devido a atividade microbiana que habita a região de interface sedimento-água. Como as curvas se assemelham aquelas apresentadas por Matsuda e Koyama (1977), podemos supor que a explicação para este comportamento seja parecida àquela dada por eles onde a composição destes ácidos graxos pode estar sendo alterada com a profundidade. Nestas curvas são apresentados os compostos de origem predominantemente aquática, que segundo Bourbonniere e Meyers (1996), são ácidos produzidos por todas as plantas, mas são componentes dominantes nas algas.

Nas **FIGURAS 18, 19, 22, 23, 26, 27, 30, 31, 34, 35, 38 e 39**, estão as curvas para os ácidos  $A_{20}$ ,  $A_{24}$ ,  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$ ,  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$ . Em todos os testemunhos estes ácidos apresentam o mesmo comportamento descrito para os ácidos de menor peso molecular: aumentam a concentração a profundidade de mais ou menos 10 cm e depois voltam a cair, sendo este comportamento coerente com aqueles encontrados na literatura ( Meyers e Ishiwatari, 1993 ). Apenas o testemunho Lc4 diverge das demais amostras. Neste testemunho há um aumento na concentração dos compostos com a profundidade. Este comportamento talvez possa ser explicado por um possível deslocamento da matéria orgânica. Isto também é observado nas curvas para os ácidos  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{32}$  e o hidrocarboneto  $C_{29}$ . No gráfico da **FIGURA 13**, onde estão os valores de %C, %N e a razão C/N, observa-se um aumento na curva da %C na profundidade abaixo de 50 cm. Em geral, as curvas concordam com aquelas encontradas na literatura, como em Meyers e colaboradores (1980 ).

Conforme descrito por Rieley e colaboradores (1991), os ácidos de cadeias longas, como  $A_{24}$ ,  $A_{26}$ ,  $A_{28}$  e  $A_{30}$ , são os maiores componentes de ceras contidas em folhas, flores e pólen de plantas terrestres. As curvas das concentrações destes ácidos estão de acordo

com as curvas descritas na literatura ( Goossens **et al**, 1988; Meyers e Ishiwatari, 1993; Bourbonniere e Meyers, 1996 ).

Comparando os valores obtidos para os ácidos na Lagoa da Conceição e os apresentados por Matsuda (1978), observa-se que nas suas curvas, em profundidades de 50 - 60 cm e a mais ou menos 100 cm, também ocorreu um acréscimo da concentração para os mesmos ácidos ( $A_{24}$  -  $A_{30}$ ) . Matsuda sugere que este aumento seja devido à adição de produtos orgânicos por quimiossíntese de bactérias, as quais podem estar presentes nos sedimentos mais profundos, por serem anaeróbicos.

Os ácidos graxos com cadeias carbônicas curtas (  $A_{14}$  ao  $A_{18}$  ) foram predominantes em todos os pontos amostrados, com concentrações de até 600 $\mu$ g/g, enquanto que os ácidos de maior cadeia carbônica estão em concentração de no máximo 65 $\mu$ g/g. Esses ácidos de cadeias curtas além de serem depositados em maior quantidade no sedimento, também parecem ser mais refratários.

A relativa contribuição dos diferentes ácidos no extrato total, nos dá informações sobre a origem destes geolipídeos. Por exemplo, ácidos de cadeias longas como  $A_{24}$ ,  $A_{26}$  e  $A_{28}$  são componentes de ceras de plantas terrestres ( Rieley et al, 1991) e os ácidos de curta cadeia carbônica,  $A_{14}$ ,  $A_{16}$  e  $A_{18}$  são produzidos preferencialmente por algas (Cranwell et al, 1987).

Nós utilizamos esta identificação de origem para calcular a razão entre os ácidos terrestres e aquáticos (RTA). Altos valores deste parâmetro pode indicar aumento da matéria lipídica de origem terrestre em relação à aquática, mas pode também indicar a degradação preferencial de ácidos aquáticos relativamente aos de origem terrestre. Em geral, valores maiores do que 1 indicam contribuição de compostos de origem terrestre e valores menores que 1 indicam uma maior

contribuição de compostos de origem aquática. Este parâmetro complementa a razão C/N.

As **FIGURAS 20, 24, 28, 32, 36 e 40**, apresentam os valores da  $RTA_{(ag)}$  e pode-se notar claramente a grande predominância de material de origem aquática em relação ao de origem terrestre. Isto confere com os valores obtidos pela razão C/N, o qual também sugere que o aporte de matéria orgânica seja predominantemente aquática. Porém as curvas das concentrações dos ácidos  $A_{20}$ ,  $A_{24}$ ,  $A_{26}$ ,  $A_{28}$ ,  $A_{30}$  e  $A_{34}$  para o testemunho Lc4, mostra um significativo aumento destes ácidos nesta profundidade o que é observado com um significativo aumento na curva RTA para o testemunho Lc4. Isto pode sugerir que em determinada época houve um aporte de material de plantas terrestres localizado nesta região de amostragem.

Um baixo valor obtido com a razão dos hidrocarbonetos ímpares sobre os pares no índice de preferência de carbonos ( $IPC_{HC}$ ) para os compostos de  $C_{26}$  ao  $C_{34}$  indica a predominância de aporte autóctono derivado principalmente de algas e bactérias (Cranwell, 1984). Porém, como o  $IPC_{HC}$  calculado está entre 1 e 2 ( $IPC_{HC} = 1,54$ ) é indicativo de que ocorre algum aporte de material de plantas superiores nesta região. É dito “algum aporte” porque isto não deve ocorrer em grande quantidade. Isto só ficaria evidenciado se o  $IPC_{HC}$  fosse em torno de três ou quatro (Wakeham, 1995).

Estes dados são apresentados na **TABELA 8**. Ainda na mesma tabela, o índice de preferência de carbono para os ácidos graxos ( $IPC_{AG}$ ) apresenta um valor de 3,99, o que sugere uma distribuição de ácidos predominantemente de origem de fitoplâncton, zooplâncton e microbial com uma menor contribuição de plantas superiores. Esta explicação foi dada por Jaffé e colaboradores (1995), o qual obteve valores que se aproximam aos mostrados neste trabalho. Para o Lago Suigetsu, Matsuda (1978) verificou que os ácidos graxos com número de carbonos

par são mais abundantes do que com número ímpar o que também foi verificado para a Lagoa da Conceição através dos  $IPC_{HC}$  e  $IPC_{AG}$ .

Nas **FIGURAS 41 à 45** são apresentados cromatogramas do testemunho Lc5 correspondentes às profundidades 5, 10, 15, 20 e 25cm. Neles podemos observar que há um claro decréscimo na concentração dos compostos com a profundidade. É importante observar também que no tempo de retenção de aproximadamente 27 minutos, existe um pico, o do padrão interno, que se mantém com a mesma intensidade em todas as profundidades.

## **2- Algas**

Nas **FIGURA 46** e **TABELA 9** estão apresentados os compostos identificados na extração feita das algas cultivadas (predominantemente diatomáceas). Podemos observar que todos os compostos identificados foram também encontrados nos sedimentos com exceção dos ácidos  $A_{18:2}$ ,  $A_{20:5}$  e  $A_{22:6}$ . A inexistência destes compostos no sedimento pode ser explicado pela preferência de microrganismos por compostos insaturados. Deve-se observar também a concentração destes compostos nas algas, que comparado a dos outros ácidos, é relativamente baixa, o que pode justificar o fato deles não serem encontrados nos sedimentos.

Na **TABELA 10** estão os valores da análise de CHN feito para as algas. Quando estes valores são comparados aos valores das curvas de %C e %N para os sedimentos, pode-se notar que a quantidade em porcentagem de carbono nas algas é muito maior, como era esperado. Já o valor de %N está próximo aos valores encontrados no sedimento. O valor calculado para a razão C/N das algas é relativamente maior

quando comparado aqueles encontrados para o sedimento. Isto sugere que a maior contribuição das algas para o ambiente lagunar é mesmo carbono na forma de compostos orgânicos e o aporte de nitrogênio é quase que na sua maioria de origem alóctone.

Na **TABELA 11** encontram-se as porcentagens das concentrações de alguns compostos presentes nas algas com também as porcentagens dos mesmos compostos encontrados no sedimento de superfície. Estes valores indicam quais compostos são mais refratários e quais são mais facilmente degradados. Por exemplo, o  $A_{16:1\omega7}$  é o que contribui com 31,3% em nas algas. Já no sedimento contribui apenas com 5,2% na matéria orgânica de origem aquática. Para o composto  $A_{18}$  que nas algas tem apenas 2,0%, parece ser bastante refratário, pois é o que está em maior concentração no sedimento, 33,6%. Ácidos como o  $A_{14}$  também é bastante degradado no meio ambiente pois contribui com 19,8% nas algas e passa a contribuir somente 1,3% no sedimento. Compostos como o  $A_{20:5}$  e o  $A_{22:6}$  que estão presentes nas algas com 18,6% e 1,1% respectivamente não são encontrados nos sedimentos. Isto sugere uma preferência dos microrganismos pelos ácidos polinsaturados.

O histograma ilustrado na **FIGURA 47**, mostra mais claramente a porcentagem dos ácidos encontrados nas algas e nos sedimentos de superfície, conforme descrito na tabela anterior.

## **CAPÍTULO V- Conclusões**

- A reciclagem de matéria orgânica processa-se de maneira muito rápida, não permitindo o seu acúmulo de uma grande quantidade no sedimento por longos períodos onde uma grande quantidade de carbono orgânico tende a ser degradado rapidamente. Há indicativos de que esteja ocorrendo na Lagoa da Conceição, uma rápida mineralização da matéria orgânica no sedimento, como citado por Vernet (1990).

- O aporte de nitrogênio em ambientes límnicos atualmente é basicamente de origem alóctone. Porém deve-se apenas considerar que alguns organismos aquáticos como cianofíceas e alguns micróbios fixam o nitrogênio utilizando-o na síntese de suas proteínas.

- O aporte de material na lagoa é predominantemente de origem autóctone, levando-se em conta apenas que em épocas passadas, isto pode não ter sido assim, como alguns pontos dos testemunhos Lc2, Lc3 e Lc4 demonstram.

- O local de amostragem dos testemunhos Lc2 e Lc3 estão em uma região onde o aporte alóctono é baixo, e praticamente todo o material ali encontrado é do tipo diageneticamente modificado.

- Os testemunhos Lc1 e Lc6 são os que apresentam as menores concentrações de %C. Isto deve-se ao fato da região ser limitada tanto a leste quanto a oeste por campos de dunas, região na qual a quantidade de matéria orgânica é pequena.

- Nos sedimentos da Lagoa da Conceição deve estar ocorrendo uma degradação preferencial dos hidrocarbonetos e ácidos polinsaturados. Esta degradação pode ser provocada por organismos que vivem na interface sedimento-água, ou pelas condições químicas do fundo da lagoa, como ambiente anóxico. A maioria dos compostos encontrados são saturados devido ao material ser diageneticamente modificado.

- O índice de preferência de carbono para os ácidos graxos ( $IPC_{AG}$ ) apresenta um valor de 3,99, o que sugere uma distribuição de ácidos predominantemente de origem de fitoplâncton, zooplâncton e microbial com uma menor contribuição de plantas superiores.

- Os ácidos graxos com número de carbonos par são mais abundantes do que com número ímpar o que também foi verificado para a Lagoa da Conceição através dos  $IPC_{HC}$  e  $IPC_{AG}$ .

- Pode-se sugerir que a lagoa esteja passando por períodos de intensa anoxia e períodos onde ocorre o processo inverso promovendo assim a reoxidação de compostos, conforme indicado pelo  $S_8$  encontrado.

- Os ácidos de cadeia curta além de serem depositados em maior quantidade no sedimento, também parecem ser mais refratários.

- O aporte de matéria orgânica é predominantemente de origem autóctone. Através do IPC tanto para os hidrocarbonetos quanto para os ácidos graxos pode-se confirmar o aporte de material ser de origem basicamente autóctone. Porém verificou-se que em algumas épocas passadas houve um maior aporte de plantas terrestres através do significativo aumento verificado nas curvas de dos ácidos  $A_{20}$ ,  $A_{24}$ ,  $A_{26}$ ,  $A_{28}$  e  $A_{30}$  e RTA .

## **CAPÍTULO VI - Referências Utilizadas**

ASSUNÇÃO, D. T. G.; Toledo, A . P. P. ; D'Aquino, V. A . , (1981) Levantamento Ecológico da Lagoa da Conceição - (Florianópolis - Santa Catarina) I: Caracterização - Parâmetros Ambientais; ***Ciência E Cultura***, Vol.33(8), p.1096-1101;.

BADER, R. G., (1955) Carbon and nitrogen relations in surface and subsurface marine sediments; ***Geoch. et Cosmoch. Acta***, Vol. 7, p. 205-211.

BALLINGER, D. G., McKee, G. D., (1971) Chemical Characterization of Bottom Sediments; ***Journal Water Pollution Control Federation***, Washington, DC, 216-227.

BOURBONNIERE, R. A., Meyers, P. A., (1996) Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie; ***Limnol. Oceanogra.***, Vol. 41(2), p. 352- 359.

BOWDEN, W. B., (1984) Nitrogen and Phosphorus in the Sediments of a Tidal, Freshwater Marsh in Massachusetts; ***Estuaries***, Vol. 7(2), p. 108-118.



BROOKS, P. W., Eglinton, G., Gaskell, S. J., McHugh, D. J., Maxwell, J. R., Philp, R. P., (1976) Lipids of Recent Sediments, Part I: Straight-chain Hydrocarbons and Carboxylic Acids of some Temperate Lacustrine and Sub-Tropical Lagoonal/Tidal Flat Sediments; **Chem. Geol.**, Vol. 18, p. 21-38.

CARDOSO, J. N., Gabardo, I. T., (1981) Geoquímica Orgânica Aplicada; **Química Nova**, Vol. , p. 72-86.

COLOMBO, J. C., Silverberg, N., Gearing, J. N., (1996) Biochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis; **Mar. Chem.**, Vol. 51, p. 295-314.

CRANWELL, P. A ., (1974) Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels; **Chem. Geol.**, Vol. 14, p. 1-14.

CRANWELL, P. A ., Eglinton, G., Robinson, N., (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II; **Org. Geochem.**, Vol. 11(6), p. 513-527.

CRANWELL, P. A ., (1972) Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change; **Freshwat. Biol.**, Vol. 3, p. 250-265.

CRANWELL, P. A ., (1984) Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake; **Org. Geochem.**, Vol. 7(1), p. 25-37.

DIDYK, B. M., Simoneit, B. R., Brassel, S. C., Eglinton, G., (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation; **Nature**, Vol. 272(16), p. 216-222.

ESTEVES, F. de A ., Camargo, A . F. M., (1982) Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do estado de São Paulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico; **Ciência e Cultura**, Vol. 34(5), p. 669-674.

ESTEVES, F. de A ., Barbieri, R., Ishii, I. H., Camargo, A . F. M., (1983) Estudos limnológicos em algumas lagoas costeiras do estado do Rio de Janeiro; Annual Sem. Reg. Ecol. III, p. 25-35.

FARRINGTON, J. W. e Quinn, J. G., (1973) Biogeochemistry of fatty acids in Recent sediments from Narragansett Bay, Rhode Island; **Geoch. et Cosmoch. Acta**, Vol. 37, p. 259-268.

GELPI, E., Schneider, H., Mann, J., Oró, J., (1969) Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae; **Phytochemistry**, Vol. 9, p. 603-611.

GOSSENS, H., Duren, R. R., Leew, J. W. de, Schenck, P. A ., (1989) Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments - II. Lipids in the sediments of a stratified, freshwater lake; **Org. Geochem.**, Vol. 14(1), p. 27-41.

HANSEN, K., (1959) Sediments from Danish Lakes; **Journal of Sedimentary Petrology**, Vol. 29(1), p. 38-46.

HARVEY, H. R., (1994) Fatty acids and sterols as source markers of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope; ***Deep-Sea Research II***, Vol 41(4-6), p. 783-796.

HAYAKAWA, K., Handa, N., Kawanobe, K., Wong, C. S., (1996) Factores controlling the temporal variation of fatty acids in piculate matter during a phytoplankton bloom in a marine mesocosm; ***Mar. Chem.***, Vol. 52, p. 233-244.

JAFFÉ, R., Wolff, G. A . , Cabrera, A . C., Chitty, H. C., (1995) The biogeochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin; ***Geoch. et Cosmoch. Acta***, Vol 59(21), p. 4507-4522.

JENG, W. L., Chen, M. P., (1995) Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan; ***Org. Geochem.***, Vol.23(4), p. 301-310.

JØRGENSEN, B. B., (1990) The sulfur cycle of freshwater sediments: Role of thiosulfate; ***Limnol. Oceanogr.***, Vol. 35(6), p. 1329-1342.

KEMP, A . L. W., (1971) Organic Carbon and Nitrogen in the Surface Sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron; ***Journal of Sedimentary Petrology***, Vol. 41(2), 537-548.

KILLOPS, S. D. e Killops, V. J., (1993) **A Introduction to Organic Geochemistry**; 1<sup>o</sup>ed., Editora Longman Scientific Technical, Nova Iorque.

KRISHNAMURTHY, R. V., Bhattacharya, S. K. e Kusumgar, S., (1986) Palaeoclimatic changes deduced from  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and C/N ratios of Karewa lake sediments, India; **Nature**, Vol. 323(11), p. 150-152.

KVENVOLDEN, K. A., (1966) Molecular distributions of normal fatty acids and paraffins in some lower Cretaceous sediments; **Nature**, Vol. 5, p. 573-577.

LEIN, A. Yu., (1984) Anaerobic consumption of organic matter in modern marine sediments; **Nature**, Vol. 312(8), p. 148-150.

LEINZ, V. e Amaral, S. E. do, (1989) **Geologia Geral**; 11<sup>ª</sup> ed., Editora Nacional, São Paulo.

LEVSEN, K., (1988) Mass Spectrometry in Environmental Organic Analysis; **Org. Mass Spectr.**, Vol. 23, p. 406-415.

MADUREIRA, L. A. S., Conte, M. H., Eglinton, G., (1995) Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments; **Paleoceanography**, Vol. 10, p. 627-642.

MARTY, J. C., Saliot, A., (1982) Aerosols in equatorial Atlantic air: n-alkanes as a function of particle size; **Nature**, Vol. 298(8), p. 144-147.

MATSUDA, H. and Koyama, T., (1977) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - I. Identification and distribution of fatty acids in

recent sediment from a freshwater lake; ***Geoch. et Cosmoch. Acta***, Vol.41, p. 777-783.

MATSUDA, H., (1978) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - III. Changes in fatty acid composition in the sediments from a brackish water lake; ***Geoch. et Cosmoch. Acta***, Vol. 42, p. 1027-1034.

MEYERS, P. A . , Bourbonniere, R. A . , Takeuchi ,N., (1980) Hydrocarbons and fatty acids in two cores of Lake Huron sediments; ***Geoch. et Cosmoch. Acta***, Vol. 44, p. 1215-1221.

MEYERS, P. A . , Ishiwatari, R., (1993) Lacustrine organic geochemistry - na overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments; ***Org. Geochem.***, Vol. 20(7), p. 867-900.

MEYERS, P. A . , Takeuchi, N., (1978) Fatty acids and hydrocarbons in surficial sediments of Lake Huron; *Organic Geochemistry*, Vol. 1, p. 127-138.

MOZETO, A . A . , Nogueira, F. M. B., Esteves, F. A., (1988) Caracterização das fontes de matéria orgânica dos sedimentos da represa do Lobo (SP) através do uso da composição de carbono-13; ***Acta Limnol. Brasil***, Vol. 11, p. 943-963.

ODEBRECHT, C., (1988) Variações espaciais e sazonais do fitoplâncton, protozooplâncton na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil; ***Atlântica***, Vol. 10(1), p. 21-40.

OREM, W. H., Burnett, W. C., Landing, W. M., Lyons, W. B. e Showers, W., (1991) Jellyfish Lake, Palau: early diagenesis of organic matter in sediments of an anoxic marine lake; ***Limnol. Oceanogr.***, Vol. 36(3), p. 526-543.

PORTO FILHO, E., (1993) Sedimentometria e algumas considerações sobre a biogeoquímica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina; Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina; p. 346.

RASHID, M. A , (1985) **Geochemistry of Marine Humic Compounds**; 1<sup>o</sup>ed; Editora Springer-Verlag, Nova Iorque.

RIELEY, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G., (1991) The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U. K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record; ***Org. Geochem.***, Vol. 17(6), p. 901-912.

SCHELESINGER, W. H., (1991) Biogeochemistry, An Analysis of Global Change ; 2<sup>o</sup>ed.

SOUZA-SIERRA, M. M. de, Soriano-Sierra, E. J., Salim, J. R. da S., (1987) Distribuição Espacial e Temporal dos Principais Nutrientes e Parâmetros Hidrológicos da Lagoa da Conceição, SC, Brazil 1987; **2<sup>o</sup> Congresso Latinoamericano sobre Ciencias del Mar**, Vol. 11, p. 19-32.

- SPAN, D., Arbouille, D., Howa, H. e Vernet, J. P., (1990) Variation of nutrient stocks in superficial sediments of Lake Geneva from 1978 to 1988; **Hydrobiologia**, Vol. 207, p. 161-166.
- TENORE, K. R., (1983) Organic Nitrogen and Caloric Content of Detritus III. Effect on Growth of a Deposit-feeding Polychaete, *Capitella capitata*; **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Vol. 17, p. 733-742.
- TISSOT, B. P., Welt, D. H., (1984) Petroleum Formation and Occurrence; 2<sup>a</sup> ed., Editora Springer-Verlag, Berlim.
- VAN VLEET, E. S., Quinn, J. G., (1979) Diagenesis of marine lipids in ocean sediments; **Deep-Sea Research**, Vol. 26A, p. 1225-1236.
- VERNET, J. P., Span, D., Arbouille, D., Howa, H., (1990) Variation of nutrient stocks in the superficial sediments of Lake Geneva from 1978 to 1988; **Hydrobiologia**, Vol. 207, p. 161-166.
- VOLKMAN, J. K., Johns, R. B., Gillian, F. T., Perry, G. J., Bavor Jr., H. J., (1980) Microbial lipids of na intertidal - I. Fatty acids and hydrocarbons; **Geoch. et Cosmoch. Acta**, Vol. 44, p. 1133-1143.
- WAKEHAM, S. G., (1995) Lipids biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean; **Deep-Sea Research I**, Vol. 10, p. 1749-1771.
- WAKEHAM, S. G. e Canuel E., (1990) Fatty acids and sterols of particulate matter in a brackish and seasonally anoxic coastal salt pond; **Advances in Organic Geochemistry**, Vol. 16(4-6), p. 703-713.

WALSH, J. J., Premuzic, E. T. e Whitledge, T. E., (1981) Fate of nutrient enrichment on continental shelves as indicated by the C/N content of bottom sediments; ***Ecohydrodynamics***, Vol. 32, p. 13-49.



## **ANEXOS**

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc1.

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	3,25	0,33	9,85
10	4,39	0,47	9,34
15	4,53	0,50	9,06
20	3,57	0,38	9,39
25	4,21	0,43	9,79
30	3,60	0,38	9,47
35	2,78	0,28	9,93
40	3,90	0,40	9,75
45	2,91	0,29	10,03
50	2,24	0,23	9,74
55	5,87	0,57	10,30
60	4,76	0,49	9,71

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc2

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	0,04	4,66	0,008
10	2,52	2,49	1,01
15	6,90	1,71	4,04
20	8,40	0,85	9,88
25	7,68	1,42	5,41
30	2,75	0,77	3,57
35	1,80	0,68	2,65
40	4,73	3,09	1,53
45	10,58	3,04	3,48
50	6,02	1,40	4,30
55	1,14	0,68	1,67
60	4,27	0,37	11,54

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc3

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	3,27	0,55	5,94
10	4,22	0,61	6,92
15	4,86	0,74	6,57
20	5,64	0,79	7,14
25	4,99	0,91	5,48
30	4,32	0,71	6,08
35	3,95	0,67	5,89
40	3,64	0,49	7,43
45	8,97	0,97	9,25
50	10,31	0,92	11,21
55	8,11	0,77	10,53

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc4

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	4,99	0,75	6,65
10	9,30	1,66	5,60
15	11,45	1,49	7,68
20	8,57	1,04	8,24
25	7,79	1,00	7,79
30	7,15	0,80	8,94
35	6,81	0,71	9,59
40	5,39	0,59	9,14
45	5,08	0,35	14,51
50	4,94	0,48	10,29
55	5,88	0,71	8,28
60	8,54	1,18	7,24

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc5

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	7,07	0,91	7,77
10	3,63	0,48	7,56
15	2,68	0,32	8,38
20	5,94	0,79	7,52
25	4,41	0,65	6,78

Valores da %C, %N e da razão C/N para o testemunho Lc6

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>C/N</b>
5	4,48	0,64	7,00
10	3,78	0,60	6,30
15	5,75	0,84	6,84
20	4,11	0,56	7,34
25	4,04	0,61	6,62
30	3,58	0,50	7,16
35	2,91	0,51	5,70
40	3,56	0,50	7,12
45	2,91	0,38	7,66
50	3,17	0,50	6,34
55	5,27	0,82	6,43